COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

163000-63

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-SIXIÈME.

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN **1963**.

TABLES SEMESTRIELLES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1963

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 MAI 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **MAURICE FRÉCHET** signale la présence de M. **LÁSZLÓ KALMÁR**, membre de l'Académie des sciences de Hongrie, Président de la Commission Cybernétique du Présidium de cette Académie. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **ANDRÉ RIVIÈRE** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la section de Géologie par la mort de M. *Charles Jacob.*

A la demande des héritiers de l'auteur, le pli cacheté accepté à la séance du 18 mars 1872, et enregistré sous le n° 2660, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera classé.

A la demande de l'auteur le pli cacheté accepté à la séance du 15 octobre 1962 et enregistré sous le n° 14436, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la section d'Astronomie.

M. VINCENZO ARANGIO-RUIZ, Président de la **FONDATION INTERNATIONALE BALZAN**, à Rome, annonce que cette Fondation décernera, en 1964, cinq prix, dont un pour l'astronomie et l'astrophysique et un pour la paléontologie. Il invite l'Académie à présenter, avant le 30 juin 1963, les suggestions qu'elle jugerait utiles.

L'Académie est informée

— d'une **CONFÉRENCE SUR LE RÔLE DE LA SCIENCE DANS L'ENSEIGNEMENT**, exposé introductif par M. **JEAN COULOMB**, organisée le 11 mai à Orsay par l'**ASSOCIATION FRÉDÉRIC** et **IRÈNE JOLIOT-CURIE**;

— d'un « International Summer Institute on Cosmological Models », qui se tiendra à Lisbonne du 9 au 21 septembre 1963 sous les auspices de l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (O. T. A. N.);

— du Congrès international de la corrosion marine et des salissures, qui se tiendra à Cannes (Alpes-Maritimes) du 8 au 13 juin 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Francis Perrin**, un volume consacré au *Premier colloque international sur la protection auprès des grands accélérateurs*, organisé à Orsay et Saclay, les 18, 19 et 20 janvier 1962 sous sa présidence;

— par M. **Jean Wyart**, le tome 13 des *Tables de constantes et données numériques* dont il fait partie du Comité de direction, et qui est intitulé : *Constantes sélectionnées. Rendements radiolytiques*, établi sous la direction de Moïse Haïssinsky et Michel Magat, par M. R. Bensasson, Mme A. Bernas, Mlle M. Bodard, MM. L. Bouby, M. Cottin, Mme M. Duflo, M. F. Kieffer, Mmes A. Koulkès, N. Leray, M. J. Pucheault et Mme C. Vermeil. Préface de H. Fricke;

— par M. **Henri Gaussen** : 1° la feuille *Madras*, par Henri Gaussen, P. Legris, M. Viart et divers, de la *Carte internationale du Tapis végétal et des conditions écologiques*, publiée sous sa direction; 2° la *Carte bioclimatique de la région méditerranéenne*, préparée par Louis Emberger, Henri Gaussen, Kassas et de Philippis, et la *Notice explicative*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Charles Jacob (1878-1962), Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne*. Allocution prononcée par M. Jean Jung à la Faculté des sciences de Paris, le 13 octobre 1962.

2° *Harold Spencer Jones*, 1890-1960, par Sir Richard van der Riet Woolley.

3° *Influence du climat sur les processus pédobiologiques de l'humification et de la déshumification*, par G. Bachelier.

4° Tenth Pacific science Congress, Honolulu, 1961. *Man's place in the Island Ecosystem. A Symposium.*

5° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Kola S. M. Kirov. Igor Vladimirovitch Bel'kov. *Kianitorye slantsy svity Keïv (Schistes à cyanite de la chimie des Keïvy. Structure géologique, schistes cristallins et minerais de cyanite).*

6° Académie des Sciences de Kirghizie. Vladimir Ivanovitch Ivanov, Boris Alekseevitch Zakharov. *Razvitie i ouspekhi viskozimetritcheskogo metoda opredelenija molekouljarnykh vesov vysokomolekouljarnykh soedinenii* (Développement et progrès de la méthode viscosimétrique de définition des poids moléculaires des composés macromoléculaires).

7° Id. GIOUL'SYM (MARIJA) BOURANOVNA AÏMOUKHAMEDOVA, KLIMENTIÏ PETROVITCH ZAKHAROV. *Znatchenie i metody poloutchenija gloutaminovoï kisloty, betaina i ikh proizvodnykh* (*Signification et méthode de réception de l'acide glutaminique de la bétaïne et leurs dérivés*).

8° Id. S. V. BLECHINSKIÏ, V. F. ABRAMOVA. *Khimija indija* (*Chimie de l'indium*).

9° Id. Institut de chimie. S. V. BLECHINSKIÏ, V. F. ABRAMOVA, I. G. DROUJININ, L. R. VINER, V. T. SOURGAÏ. *Khimija berillija* (*Chimie du béryllium*).

10° Id. Institut de chimie. GRIGORII VASIL'EVITCH KHARITONOV. *Vlijanie otdel'nikh strouktournykh elementov na svoïstva ougleï* (*Influence des différents éléments constitutifs sur la nature des charbons*).

11° Id. Institut de chimie, physique et inorganique. J. G. DROUJININ, Z. BAKASOVA, S. A. ARBAEV. *Vzaimodeïstvie sakharozy s khloridami natrija, kalija, kal'tsija i magnija* (*Action réciproque de la saccharose avec les chlorures de sodium, de potassium, de calcium et de magnésium*).

12° Id. Institut de géologie. A. JA. GLADTCHENKO. *Brakhiopody i stratigrafija nijnego karbona Prisonkoul'skogo raoïna Kirgizii* (*Brachyopodes et stratigraphie du carbone inférieur dans le rayon du Lac Sonkoul en Kirghizie*).

13° Id. Institut de physique, mathématiques et mécanique. LÉONID EVGEN'EVITCH KRIVOCHEIN. *Priblijennye metody rechenija obyknovennykh lineïnykh integro-differentsial'nykh ouravneniï* (*Méthodes approchées de solutions des équations intégro-différentielles linéaires ordinaires*).

14° Academia Republicii populare Romîne. R. PORTOCALĂ și N. I. IONESCU. *Microscopia electronică în biologie și inframicrobiologie.*

15° id. I. FĂGĂRĂȘANU. *Viața și opera lui Toma Ionescu.*

16° Id. ION ADERCA și MARIUS IANCONESCU. *Culturi de celule în inframicrobiologie.*

17° Id. AL. RĂDULESCU, D. K. IAZIKOV, și ANDREI VOINEA. *Pseudartrozele.*

18° Id. N. N. PATRAULEA. *Studii de aerodinamica hipersustentatici* (*Zborul cu decolare și aterizare scurtă sau la verticală*).

DÉLÉGATIONS.

M. **GEORGES CHAUDRON** est adjoint à la délégation précédemment désignée pour représenter l'Académie à l'Assemblée annuelle que tiendra la **SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE**, à Paris, le 16 mai 1963, au cours de laquelle sera célébré le Centenaire de la naissance de **CHARLES MOUREU**.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 5 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

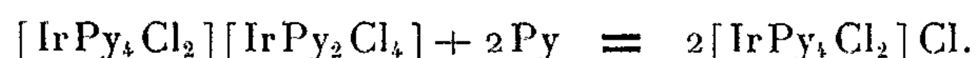
CHIMIE DES COMPLEXES. — *Préparation de sels d'iridium-III dichloro-tétrapyridiné.* Note (*) de M. **Marcel Delépine** et Mlle **Fernande Larèze.**

Les auteurs partent du complexe [$IrPy_4Cl_2$] [$IrPy_2Cl_4$], préalablement obtenu en faisant agir la pyridine sur le transdipyridino-tétrachloroiridate III de potassium (sel rouge), à la température de 100°; puis ils chauffent ce complexe en milieu aqueux à 130°, avec de la pyridine. On récolte deux isomères.

Dans un Mémoire des *Annales de Chimie* qui rassemble plusieurs Notes antérieures, il a été fait état, à propos des dérivés tripyridinés issus du dipyridiné cis-K [$IrPy_2Cl_4$] et de la pyridine, de la formation dans les eaux mères de l'opération d'une masse amorphe dont on avait retiré un complexe de formule [$IrPy_4Cl_2$]Cl. Avec le dipyridiné trans, il avait été signalé qu'à côté du tripyridiné-1.2.6 trichloré, on trouvait un produit ayant une composition identique, mais faisant double décomposition avec le chlorhydrate de pyridine en donnant de l'iridium dipyridinotétrachlorure de pyridine et un chlorure de base complexe iridié; mais on n'était pas allé plus loin.

Il nous a semblé utile de pousser les recherches en vue d'obtenir les dérivés tétrapyridinés.

Après d'assez nombreux essais, nous avons eu surtout recours aux opérations suivantes. On prépare un trans-dipyridinotétrachloro iridate III de dichlorotétrapyridine-iridium III, qu'on chauffe en autoclave à 130° avec de la pyridine. On peut écrire la réaction



$$[IrPy_4Cl_2][IrPy_2Cl_4] + 2Py = 2[IrPy_4Cl_2]Cl.$$

Préparation de [$IrPy_4Cl_2$] [$IrPy_2Cl_4$]. — On a reconnu qu'en présence d'alcool, l'action de la pyridine sur le trans-dipyridinotétrachloroiridate III de potassium, à 100°, conduisait principalement au complexe ci-dessus; en somme, il se fait du chlorure de dichlorotétrapyridine-iridium III, mais il réagit avec le sel de potassium encore présent pour donner le double complexe qui est insoluble. Pour la préparation, on chauffe dans un bain-marie bouillant, 10 g de sel de potassium, 100 g d'eau, 10 g de pyridine et 25 g d'alcool à 96°. Après 1 h 40 mn, on peut récolter 5,50 g d'une poudre rosée, cristalline; un nouveau chauffage en fournit encore 2 g et un troisième 0,6 g. Cette poudre contient un peu de trichlorure tripyridiné qu'on peut extraire par le chloroforme qui se colore en jaune.

La poudre ainsi débarrassée du susdit trichlorure en possède la composition : c'est le complexe en question, ayant pour formule globale $Ir_2Py_6Cl_6$. Ir % : trouvé, 35,71 au lieu de 35,86 calculé. C'est ce produit, privé ou non de la petite dose d'$IrPy_3Cl_3$ qu'il contient, qui est traité à 130° par de la pyridine.

Une expérience à partir de 13 g de composé rose chauffé au bain-marie pendant plusieurs heures avec 13 g de pyridine en 100 g d'eau, a laissé le produit pour ainsi dire inaltéré. On a donc chauffé ce mélange en autoclave à 130° pendant 1 h 30 mn dans un ballon obturé par un bouchon muni d'un petit tube ouvert. La réaction se manifeste par la coloration jaune du liquide surnageant; après refroidissement, il se sépare des cristaux jaunes, lamellaires, brillants. Le mieux est de réchauffer l'ensemble pour dissoudre les cristaux et de filtrer; le filtrat concentré à 50-60 g abandonne 1,7 g de lamelles cristallines; concentré davantage, il en laisse séparer encore un peu et ensuite il se sépare quelques cristaux plus gros, englués dans une masse gommeuse. On conserve ces eaux mères pour y joindre celles qui proviendront de la continuation des opérations. La réaction a laissé une proportion considérable de produit non attaqué; on le chauffe à nouveau à l'autoclave avec de l'eau et de la pyridine en proportions un peu moindres qu'au début; on récolte encore 1,7 g de lamelles. On a répété ces opérations trois fois et obtenu en tout 9 g de lamelles brutes.

Les eaux mères de chaque opération furent réunies et concentrées; il se sépare finalement une masse visqueuse qui, à la longue, laisse séparer de gros cristaux jaunes; on les extrait à la pince pour les faire cristalliser dans l'eau.

Nous avons aussi fait un essai à 150° en tube scellé (2 g de poudre, 20 g d'eau et 4 g de pyridine pendant 7 h). Nous avons pu extraire 1,2 g de cristaux lamellaires.

A signaler une expérience censée plus directe. On a attaqué le complexe rosé par de l'acide azotique au tiers à chaud. Il subit rapidement une décomposition avec coloration violette presque noire, par suite de la transformation du groupe $[Ir^{III}Py_2Cl_4]^-$ en $[Ir^{IV}Py_2Cl_4]$ insoluble, tandis que $[IrPy_4Cl_2]^+$ passe à l'état de nitrate; l'épuisement de la masse par l'eau bouillante, puis concentration du filtrat permet de récolter l'azotate $[IrPy_4Cl_2]NO_3$. Ir % : trouvé, 30,0; calculé, 29,95 sur sel anhydre.

Quelques autres essais ont été tentés à 130° avec la pyridine directement sur le dipyridinotétrachlorure de potassium ou de pyridine. On récolte principalement les trichlorotripyridinés $IrPy_3Cl_3$.

L'obtention de deux espèces de cristaux s'explique tout naturellement, en supposant que, dans l'octaèdre qui entoure le métal Ir, selon Werner, les deux atomes de chlore peuvent se trouver sur deux sommets opposés ou bien aux deux extrémités d'une même arête. Les positions supposées

n'ont pas été déterminées. Nous nous contenterons d'appeler sel *a* celui qui cristallise le premier en lamelles et sel *b* celui qu'on récolte en fin d'opération.

Sel a en cristaux lamellaires. — Le produit est traité par dissolution à chaud dans 10 parties d'eau (on filtre, s'il est mélangé d'insoluble). Par refroidissement, on obtient des cristaux très minces, en forme de rectangles souvent tronqués, jaune brillant, solubles dans 60 parties d'eau, environ vers 20°. Essorés, lavés rapidement avec un peu d'alcool, puis d'éther, séchés sur papier filtre, ils correspondent sensiblement à la formule $[IrPy_4Cl_2]Cl + 6H_2O$. On a trouvé à 105° des pertes de 14,7 et de 14,5 %, alors que, pour $6H_2O$, on calcule 14,95 %; un dosage de chlore ionisé a donné 4,7 %; le calcul pour la formule ci-dessus exigerait 4,9 % pour un Cl.

Le plus souvent, les analyses comportent une perte d'eau inférieure, si l'on a laissé le produit exposé à l'air; on se contente du dosage d'iridium sur le complexe séché à l'étuve. On a trouvé, par exemple, 30,98 % au lieu de 31,25 calculé.

Un dosage de carbone et d'hydrogène effectué par Mme Dreyfus (du C. N. R. S., dirigé par M. R. Lévy) a donné les résultats suivants : avec $5H_2O$, calculé %, C 34,05; H 4,27; trouvé %, C 34,13; H 4,2. Ce qui confirme la présence de 4 mol de pyridine.

La solution à 1,5 g pour 100 g d'eau est d'un beau jaune; elle est neutre vis-à-vis du tournesol et de la phénolphtaléine. Elle précipite par une multitude de réactifs et, dans quelques cas, d'une façon surprenante. En particulier, 5 ml d'une solution à 1/60 précipitent fortement par l'addition d'une goutte d'acide azotique normal, d'acide chlorhydrique ou bromhydrique double normal. L'acide sulfurique N ne précipite pas, mais une goutte d'acide pur précipite. L'acide oxalique, l'acide acétique ne précipitent pas.

Nombre de sels précipitent également la solution à 1,5 %. Les chlorures de potassium, d'ammonium, de sodium, de lithium, de calcium, de baryum, de magnésium, de zinc donnent rapidement des précipités; le bromure, l'iodure de potassium précipitent encore plus vite. Le sulfate de potassium, le pyrophosphate de potassium, le phosphate de sodium ne donnent pas de précipité, mais l'azotate de sodium en donne un, ainsi que l'azotite; le chromate, le bichromate, le ferricyanure, le ferrocyanure de potassium donnent aussi des précipitations rapides. Tous ces précipités sont solubles à l'ébullition de leur suspension et cristallisent lors du refroidissement. La description de leurs formes serait trop longue.

Nous ne rapporterons que quelques exemples des sels obtenus.

Nitrate : $[IrPy_4Cl_2]NO_3, 5H_2O$. — On le prépare en ajoutant peu à peu 10 ml de NO_3H additionné de 20 ml d'eau à 100 ml de solution de chlorure à 1,50 %; il se fait un précipité cristallisé, jaune, immédiat,

qu'on essore à fond après lavage avec quelques millilitres d'eau. Récolte : 1,3 g qu'on redissout à chaud dans 12 ml d'eau; on essore. Le produit se dissout à froid dans 200 parties d'eau environ. Il répond sensiblement à la formule à $5H_2O$.

Analyse : Perte à 105°, 11,5 %; trouvé %, 12,3. Sel anhydre, calculé %, Ir 29,95; trouvé %, Ir 30,0 et 29,5.

Iodure : $[IrPy_4Cl_2]$ I. — On précipite 1 g de chlorure en 60 g d'eau par 0,5 g d'iodure de potassium au 1/10. On chauffe pour dissoudre le tout et laisse refroidir. Il se sépare des lamelles jaunes en forme de parallélogrammes très allongés. Dans le complexe desséché à 105°, on a trouvé 27,35 g d'iridium au lieu de 27,20 calculés. Peu soluble dans l'eau et l'alcool.

Sulfocyanure : $[IrPy_4Cl_2]$ SCN. — On l'obtient en quantité presque théorique avec le sulfocyanure d'ammonium N/10 et la solution de chlorure. Il est très peu soluble; une solution bouillante le dépose à froid en cristaux jaune pâle, lamellaires, allongés à six côtés. Ir % : trouvé, 30,4 au lieu de 30,14 calculé.

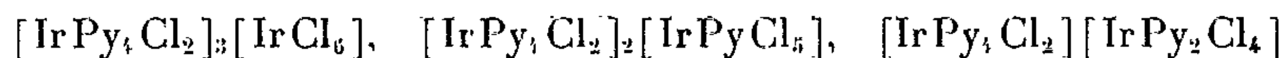
Picrate : $[IrPy_4Cl_2][C_6H_2(NO_2)_3O]$. — On précipite la solution de chlorure par une solution de picrate de sodium à 4 % (1 en 50 g d'eau); il se fait un magma jaune qu'on fait dissoudre à chaud après addition de 25 g d'alcool. Par refroidissement, il se sépare des cristaux jaunes en longues aiguilles biseautées ou non à leur extrémité. *Analyse :* Ir %, calculé, 23,80; trouvé, 23,60.

Polymères de $IrPy_3Cl_3$. — A titre de curiosité, on a fait agir sur le chlorure tétrapyridiné les chlorosels



$$[IrCl_6]Na_3,\quad [IrPyCl_5]K_2,\quad [IrPy_2Cl_4]K$$

pour obtenir les combinaisons peu solubles, cristallisées :

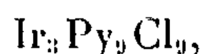


$$[IrPy_4Cl_2]_3[IrCl_6],\quad [IrPy_4Cl_2]_2[IrPyCl_5],\quad [IrPy_4Cl_2][IrPy_2Cl_4]$$

ou



$$Ir_4Py_{12}Cl_{12}$$



$$Ir_3Py_9Cl_9$$



$$Ir_2Py_6Cl_6$$

qui sont polymères de $IrPy_3Cl_3$. Les dosages d'iridium ont bien concordé sur les sels séchés à l'étuve.

Sel b. — C'est celui qu'on récolte dans les eaux mères après séparation du sel *a*. Après une concentration allant presque à sec, on obtient une masse gluante dans laquelle se séparent peu à peu d'assez gros cristaux jaunes. On les extrait à la pince et les redissout dans très peu d'eau; ils en cristallisent lentement. Leur couleur est jaune comme celle du sel en lamelles; ils sont très solubles dans l'eau : 14,6 % à la température ordinaire.

Une analyse a fourni des résultats concordant avec la formule $[IrPy_4Cl_2]Cl + 4H_2O$.

Calculé % $4H_2O$, 10,48; Ir 27,97; Cl 15,49; trouvé %, H_2O 11,0; Ir 27,80; Cl 15,27 (sur sel hydraté);

Calculé %, Ir 31,25; Cl 17,30; trouvé %, Ir 31,23; Cl 17,15 (sur sel déshydraté).

La solution à 1/60 ne précipite que par un excès assez important d'acide nitrique, sous forme de carrés ou de rectangles (au microscope). Elle ne précipite pas par les chlorures de potassium ou d'ammonium ou de calcium et le nitrate de potassium, employés en quantité modérée, mais bien par le bromure et l'iodure de potassium, ainsi qu'avec le ferricyanure et le bichromate de potassium. Elle ne précipite pas avec le chromate neutre de potassium, ni avec le ferrocyanure de potassium, mais si l'on acidifie le mélange avec le chromate, ou si l'on ajoute un peu d'eau de chlore au mélange avec le ferrocyanure on provoque les précipitations présentées par le bichromate et le ferricyanure.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) M. DELÉPINE, *Ann. Chim.* (9), 19, 1923, p. 5 et 145; *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1075 et 1211.

(Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.)

TERATOLOGIE VÉGÉTALE. — *La soudure des feuilles dans la torsion de contrainte de la Cardère* (Dipsacus silvestris *Huds.*). Note (*) de M. **Lucien Plantefol.**

Les feuilles successives de l'hélice foliaire unique, plus proches sur le point végétatif que les feuilles opposées de la plante normale, se soudent malgré leur différence d'âge; elles le font par les mêmes processus que celles de la plante normale : elles montrent en particulier plexus vasculaire et épaississement diaphragmatique.

Une Note précédente [1] nous a montré que la classique, mais rare, *torsion de contrainte* (Zwangsdrehung) de la Cardère (*Dipsacus silvestris* Huds.), étudiée il y a 70 ans par de Vries, n'était pas causée, suivant son interprétation, par un passage de la disposition verticillée (ici opposée décussée), à la disposition spiralée, mais avant tout par une *réduction* de deux à une seule hélice foliaire. La contiguïté parfaite de toutes les feuilles le long de la ligne des insertions foliaires, la soudure bord à bord des segments foliaires, la soudure enfin des bas des limbes, de proche en proche, en une lame continue, traduisent également l'existence d'*une seule hélice foliaire.*

Il y a des *plantes à une seule hélice foliaire;* d'abord des *Costus*, le *Costus spiralis* Rosc. et surtout le *Costus speciosus* Smith, dont la divergence inquiétait déjà Schimper [2], car étant 1/8, elle ne rentrait, ni dans la série principale, ni dans les séries secondaires des divergences, et contribuait à rendre moins vraisemblable le beau système mathématique qui devait devenir la phyllotaxie classique. Puis d'autres Monocotylédones, soit à l'état jeune comme divers *Lilium* de semis qui adultes comporteront deux, trois, cinq hélices foliaires [3], soit adultes comme le *Polygonatum verticillatum* dont le ou les faux-verticilles sont constitués par une seule hélice foliaire; sans doute aussi quelques Dicotylédones, dont des Ombellifères. Enfin expérimentalement, des Dicotylédones, ayant normalement deux hélices foliaires, peuvent être amenées à une seule hélice foliaire par ablation d'un des centres générateurs de feuilles (fente transversale du point végétatif d'*Epilobium hirsutum*, par M. et R. Snow [4]; taille d'*Aesculus Hippocastanum* donnant parfois des rameaux à feuilles isolées). Dans tous ces cas, la tige est droite, sans torsion. Il est donc clair que sur la Cardère le passage de deux à une hélice foliaire ne suffit pas à causer l'apparition de la torsion.

La *soudure des feuilles successives* de l'hélice foliaire unique est au contraire le phénomène déterminant de la torsion.

1. *Disposition spiralée, sans soudure.* — La figure 1 juxtapose deux séries de trois schémas : à gauche en 1, l'extrémité d'une hélice foliaire entourant un point végétatif; en 3, après fente de la tige suivant une génératrice, les trois dernières feuilles de l'hélice foliaire sont étalées dans

un plan; on voit qu'elles sont en *contiguïté* entre elles; la croissance de la tige au-dessous du niveau de l'anneau initial fait qu'elles sont d'autant plus haut, c'est-à-dire plus proches du sommet, qu'elles sont plus jeunes. En 2, on voit ce que sont devenues ces trois feuilles après 2 ou 3 jours de croissance : toutes trois ont grandi et sont maintenant transformées en ébauches à des degrés de développement différents; mais surtout la croissance de l'axe qui porte ces trois feuilles, les a *écartées* les unes des autres. Il s'agit là d'une plante théorique à une seule hélice foliaire, dont les feuilles vont se trouver régulièrement dispersées sur la tige adulte.

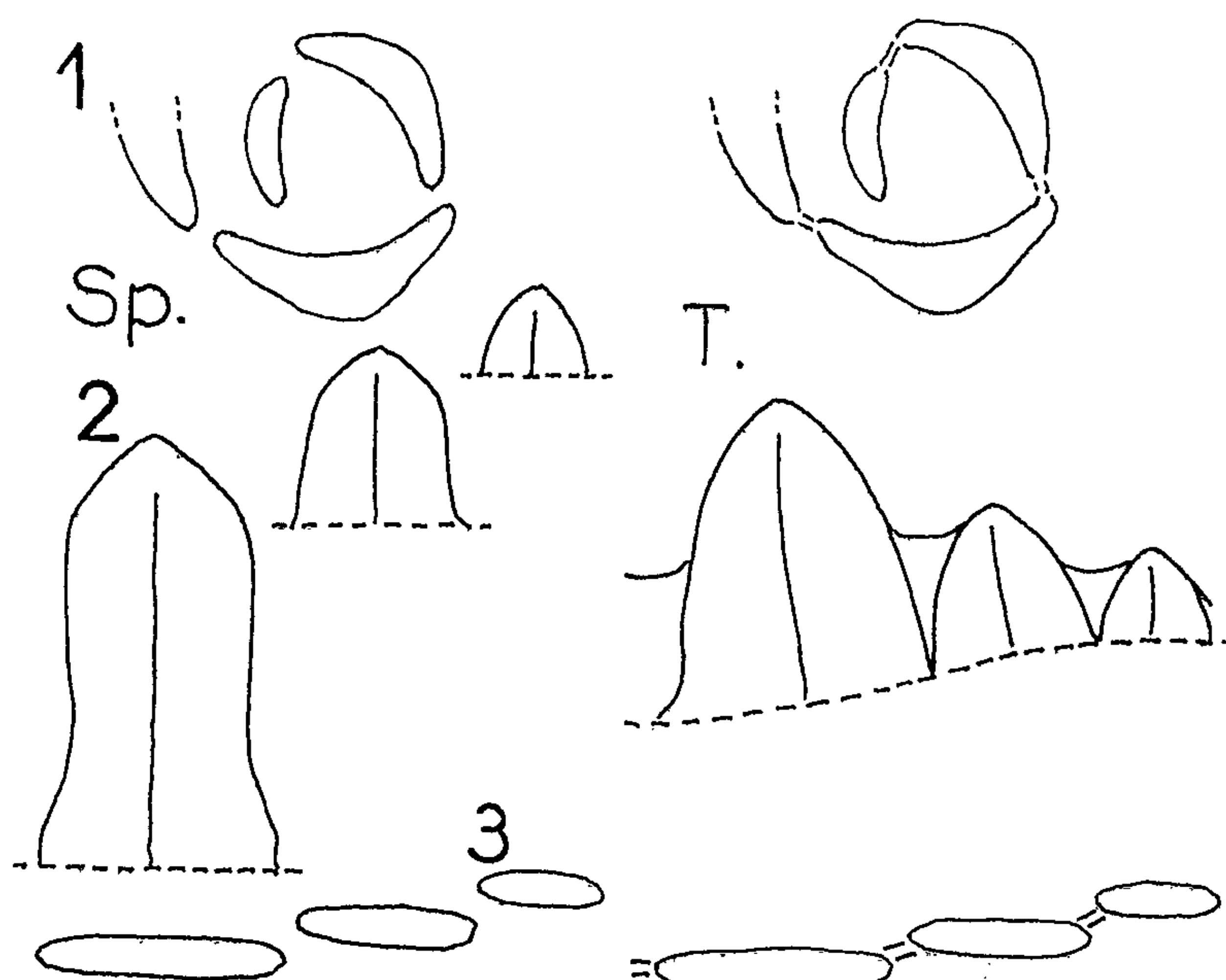


Fig. 1. — Schémas opposant la disposition spiralée (*à gauche*) et la disposition tordue (*à droite*). Dans chaque série : 1, l'hélice foliaire se terminant autour du point végétatif; 2 et 3, tige fendue suivant une génératrice; les trois dernières feuilles, avant croissance en 3, après croissance en 2. Dans la disposition spiralée Sp, les feuilles libres entre elles, s'écartent par la croissance en longueur. Dans la disposition tordue T, les feuilles demeurent attachées entre elles en une bande continue.

2. *Disposition tordue, avec soudure.* — A droite, figurent des dessins correspondants se rapportant au cas d'une Cardère tordue. En 1, prolongeant une figure tracée par de Vries, l'extrémité de la série de feuilles constituant une unique hélice foliaire : à partir de la première feuille sur ce dessin schématique, elles se trouvent liées les unes aux autres par une crête continue. En 3, est présentée la développée de la tige au voisinage du sommet : les trois dernières feuilles, sont échelonnées à peu près comme dans la figure de gauche, mais liées entre elles. En 2, les trois feuilles après croissance : elles demeurent l'une au contact de l'autre, aussi *soudées* l'une à l'autre que le sont les deux feuilles d'un verticille de Cardère; la croissance ne les écarte pas; elle va tout au plus entraîner un peu

les plus jeunes feuilles, les faire pivoter autour des feuilles plus anciennes déjà fixées à la tige par les différenciations vasculaires en cours et par conséquent elle va redresser la ligne des insertions foliaires, en lui faisant subir une faible extension.

Comment les feuilles successives le long d'une hélice foliaire peuvent-elles *se souder l'une à l'autre* ? Il faut pour le comprendre comparer la formation de la tige tordue à celle de la tige normale à verticilles échelonnés.

Tige normale. — La figure 2 comporte deux parties, gauche et droite, comme la précédente. A gauche, tige normale : le schéma 1 représente un point végétatif où apparaissent deux feuilles opposées; en 2, la croissance a augmenté la dimension de la circonférence sur laquelle se trouvaient

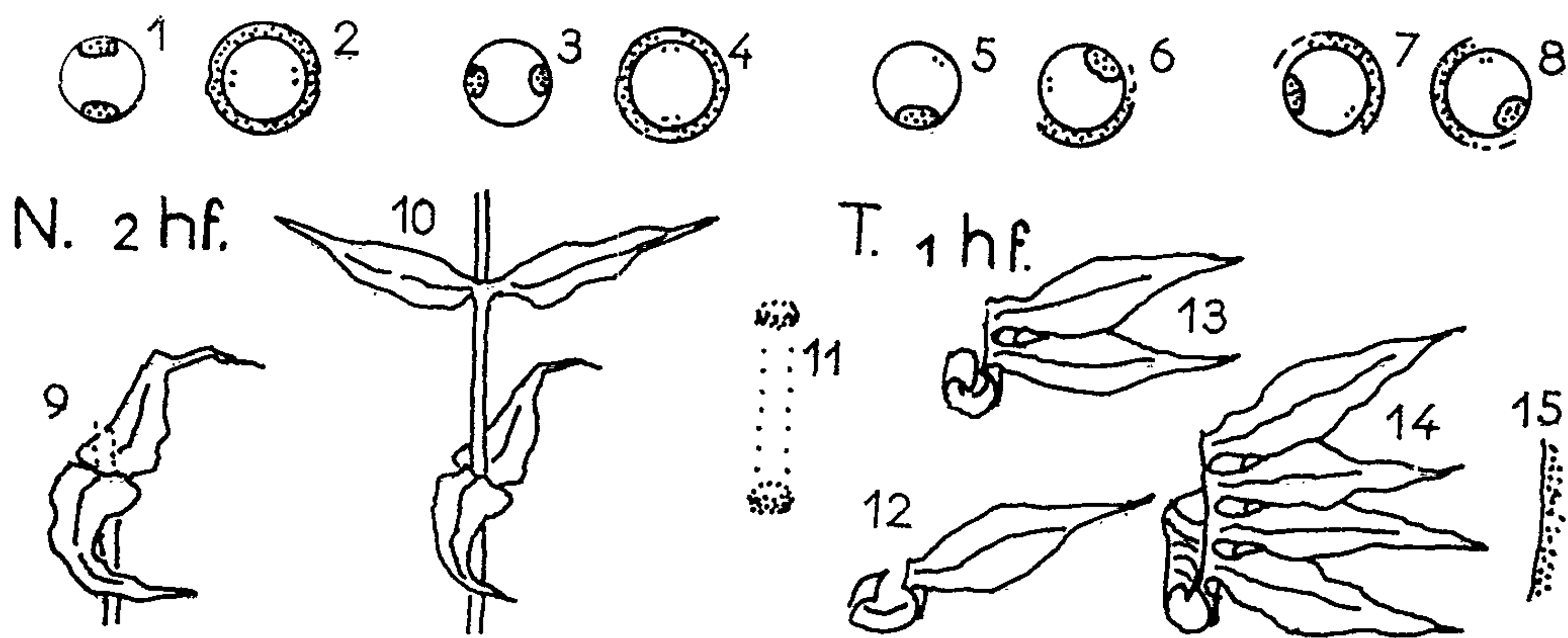


Fig. 2. — Schémas opposant la disposition verticillée (*à gauche*) et la disposition tordue (*à droite*). N. 2 hf. : tige normale, deux hélices foliaires. 1 à 4, états successifs du point végétatif pendant deux plastochrones; 9 et 10, les feuilles opposées produites au cours de deux plastochrones successifs; 11, en pointillé les anneaux formés par l'insertion des feuilles des deux verticilles. T. 1 hf. : disposition tordue, une hélice foliaire. 5 à 8, le point végétatif durant trois plastochrones successifs; 12, 13 et 14, les feuilles produites par développement de 5, 6 et 8; 15, ligne d'insertion des feuilles. *Voir* le texte.

ces deux initiums; ils se transforment en ébauches qui s'étendent autour de la tige, se soudent par leurs bords, entourant le sommet où dans l'anneau initial deux initiums nouveaux commencent à se former, en décussation avec les feuilles précédentes. En 3, sont reconstituées les conditions de 1; en 4, celle de 2; un nouveau verticille foliaire s'est formé. Les figures 9 et 10 montrent l'apparence de l'un, puis des deux verticilles successivement formés. Le schéma 11 représente, échelonnés sur la tige, les deux anneaux correspondant à la ligne d'insertion des feuilles pour chacun des deux verticilles.

Tige tordue. — La partie droite est consacrée à la tige tordue; en 5, le point végétatif avec un primordium qui se développe et, se manifestant par quelques mitoses, le début de l'initium suivant sur la même hélice foliaire. En 6, le primordium est devenu une ébauche qui poursuit

son extension autour de la tige dans le sens de rotation de l'hélice foliaire. Elle n'a pas de partenaire synchrone à qui se souder. Mais l'initium suivant est devenu primordium et c'est le moment où la soudure va se produire entre les deux feuilles successives de la même hélice foliaire. Tout porte à croire qu'à ce moment de la croissance de la Cardère, les plastochrones sont relativement courts. De plus, la feuille jeune est plus proche dans la plante tordue que la feuille opposée dans la plante normale. Au lieu de 180° entre deux feuilles synchrones de la plante normale, il n'y a que 135° dans la plante tordue. *La proximité des feuilles* compense en un sens leur décalage dans le temps. La soudure se produit entre la feuille ancienne et la feuille nouvelle, du côté où elles sont proches. On comprend qu'il ne se produise pas de soudure de l'autre côté, entre les deux mêmes feuilles : d'une part, il n'y a pas de bord libre sur la feuille ancienne, de ce côté-là : en effet, le bord foliaire se trouve déjà soudé à une feuille plus ancienne encore; d'autre part ici, la distance serait beaucoup plus grande : 225° au lieu de 135°. Le phénomène se répète de proche en proche, à chaque apparition de feuille nouvelle : une spire hélicoïdale est tracée et des feuilles se trouvent ainsi jointes latéralement en une bande continue. Faisant pendant aux images précédentes, on a, en 12, 13 et 14, les images correspondant à ce qui se forme à partir d'un, de deux, de quatre primordiums, soit dans ce dernier cas quatre feuilles soudées au niveau de leur ligne d'insertion. Enfin, le schéma 15 oppose la continuité de cette ligne d'insertions, aux anneaux discontinus des verticilles sur la plante normale (11).

Les limbes foliaires sont prolongés, au-dessous des insertions, par les segments foliaires qui sont soudés latéralement. Si dans la plante normale on ouvrait longitudinalement, à la limite entre les deux feuilles d'un verticille, la portion de tige qui descend jusqu'au verticille inférieur, on obtiendrait une figure peu différente de la figure 13 : deux feuilles encore soudées entre elles, prolongées par deux segments foliaires associés, mais droits. Sur la plante tordue, au lieu de constituer deux à deux un étage fermé entre deux verticilles, les segments foliaires s'associent en une *bande continue, indéfinie*, qui va en s'élargissant d'abord du bas vers le haut de la tige.

Il est nécessaire de comparer entre elles les soudures que réalisent les feuilles opposées décussées et les feuilles de la bande foliaire spiralée. De Vries a montré au niveau des insertions des feuilles sur la tige de Cardère, l'existence d'un *plexus vasculaire*, franchissant la ligne suivant laquelle les deux feuilles sont soudées, et unissant leurs vascularisations. Il a montré aussi qu'un plexus tout semblable existe à la limite entre deux feuilles voisines du ruban foliaire spiralé, sur la plante tordue. Si bien qu'il est au total beaucoup plus logique de rapprocher la *disposition tordue* de la *disposition verticillée*, plutôt que de la *disposition spiralée* où les feuilles sont isolées. Mais tandis que le verticille normal est *transversal*

et *fermé* sur lui-même, par suite *défini*, il faudrait parler ici de verticille *oblique*, *ouvert* et *indéfini*.

L'analogie avec un verticille est encore accentuée par l'épaississement intense qui accompagne la bande d'insertions foliaires. On sait que dans la plante normale la tige creuse est pratiquement interrompue au niveau de chaque verticille par un *diaphragme* dont les tissus se durcissent. Pour une plante tordue, sous chaque insertion foliaire, si oblique soit-elle, se forme une crête qui, longeant l'insertion, est l'équivalent du diaphragme. C'est cette crête dont la section est visible sur les figures 3, 4 et 5 de la Note précédente (1); elle contribue à faire de la ligne d'insertions foliaires une bande inextensible qui s'oppose à la croissance d'allongement.

La soudure des feuilles d'une hélice foliaire en une lame continue est évidemment un phénomène très anormal et l'hélice foliaire qui apparaît d'ordinaire comme une notion déductive, ne se matérialise que rarement sous une forme aussi nette. Il y a pourtant des exemples présentant d'une manière tangible des hélices foliaires. Le plus classique est une *Beta vulgaris* étudiée par Richards (5) en 1948. Ce cas particulièrement intéressant montre des soudures réalisées entre *feuilles successives* d'une hélice, non sur une hélice unique, mais sur les trois hélices foliaires que comportait la plante anormale. Autour du point végétatif sont enroulées trois lames spiralées unissant des feuilles de plus en plus jeunes, soudées entre elles latéralement. Il s'agit d'une plante encore en rosette, à la première année de culture, et il ne saurait être question de torsion, pas plus que chez les Cardères de de Vries pendant leur première année, faute de croissance d'allongement.

Au total, la torsion de contrainte de la Cardère s'explique par l'intervention de deux phénomènes : la *réduction* de deux à une seule hélice foliaire au niveau du point végétatif, la *soudure* des feuilles successives le long de cette unique hélice foliaire. On peut espérer apporter expérimentalement la *preuve* de cette interprétation : car la suppression expérimentale d'une hélice foliaire sur une plante normale est réalisable par ablation d'un centre générateur. La seconde condition au contraire n'est pas accessible à l'expérimentation. La possibilité de soudure entre les feuilles successives le long d'une hélice foliaire doit appartenir au patrimoine génétique de la plante. La rareté des torsions de contrainte, rencontrées seulement chez un petit nombre d'espèces à feuilles opposées, traduit sans doute la rareté de cette propriété.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3398.

(2) K. FR. SCHIMPER, *Geigers Magazin für Pharmacie* 28, 1830.

(3) L. PLANTEFOL, *La théorie des hélices foliaires multiples*, Masson, Paris, 1948, p. 44 et 54.

(4) M. et R. SNOW, *Philos. Trans. Royal Soc. London*, série B, 225, 1935, p. 63-94.

(5) F. J. RICHARDS, *Growth*, 1948.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Isolement des hormones hypophysaires : purification de l'hormone folliculo-stimulante de Mouton par filtration sur gel Sephadex.* Note (*) de MM. **Marian Jutisz, Claude Hermier**, Mme **Andrée Colonge** et M. **Robert Courrier.**

Le comportement de l'hormone folliculo-stimulante (FSH) de Mouton sur les gels Sephadex de différents degrés de réticulation et dans différentes conditions a été étudié. La FSH est exclue des Sephadex G 25 et G 50. Les meilleurs résultats, en ce qui concerne la purification de cette hormone, ont été obtenus avec le Sephadex G 100. Une seule filtration d'une préparation de FSH provenant de la chromatographie sur diéthylaminoéthyl-cellulose (DEAE-cellulose) sur une colonne de G 100 permet, avec une purification de 2,5 fois environ, d'obtenir une fraction dont l'activité est de 22 à 23 fois supérieure à celle d'un standard FSH-S_1 de l'Institut National américain de la Santé (N. I. H.).

Nous avons décrit précédemment [(1), (2)] l'obtention de l'hormone folliculo-stimulante (FSH) de Mouton à l'état hautement purifié. Cette purification fut réalisée par précipitation au sulfate d'ammonium, à l'alcool en présence d'acétate de zinc et par chromatographie sur diéthylamino-éthyl-cellulose (DEAE-cellulose) et sur Amberlite IRC-50.

Le succès dans la purification de l'hormone thyréotrope (TSH) de bœuf par filtration sur gel Sephadex (3) nous a incités à appliquer cette technique à la purification de la FSH. A cet effet, nous avons étudié le comportement d'une préparation déjà purifiée de cette hormone sur les gels Sephadex de différents degrés de réticulation.

Dosages biologiques. — La FSH est dosée par la méthode de Steelman et Pohley (4), suivant le protocole expérimental précédemment décrit (1). Les résultats du dosage ont été étudiés par une analyse statistique [(5), (6)]. Les unités FSH utilisées ont été définies par rapport à la préparation NIH-FSH-S_1 : 1 mg de cette préparation est égal à une unité.

Produits. — Le Sephadex de différents degrés de réticulation provient de la maison Pharmacia à Uppsala (Suède). Les préparations standard d'hormones, NIH-FSH-S_1 nous ont été cédées par The Endocrinology Study Section, N. I. H. Bethesda, Md., U. S. A.

Les préparations de FSH de Mouton ont été obtenues par une modification du procédé précédemment décrit (2). Les fractions utilisées étaient celles obtenues après la chromatographie sur DEAE-cellulose (fraction « De »), titrant en moyenne 10 unités NIH par milligramme.

Méthode. — Toutes les opérations de filtration ont été effectuées à 4°C. Les colonnes de la même dimension, 1,6 × 80 cm, ont été utilisées pour les Sephadex G 50 (medium), G 75 (medium), G 100 et G 200. Les colonnes de dimensions variables ont servi pour contenir le Sephadex G 25 (medium). Les échantillons de Sephadex sont mis à gonfler dans NaCl 0,9 % pendant un temps variant de 16 à 48 h suivant le cas, puis lavés par le tampon approprié, versés dans une colonne et équilibrés avec le tampon à 4°C.

Environ 30 mg de protéine sont dissous dans 0,25 ml de tampon et filtrés sur colonne. Des fractions de 2 ml sont recueillies séparément avec un débit de 4 à 6 ml/h. La concentration en protéines est déterminée par la mesure de la densité optique des fractions à 280 mμ, ou bien par le réactif de Folin ([7]).

Pour étudier l'influence du degré de réticulation du gel sur le fractionnement des protéines, la fraction « De » a été filtrée sur les Sephadex G 50, G 75, G 100 et G 200 dans le tampon acétate de pyridine à pH 5, 0,05 M pour les deux premiers et 0,10 M pour les suivants. L'influence de la concentration en tampon a été vérifiée sur une colonne de Sephadex G 75 équilibrée avec le tampon acétate de pyridine 1 M, pH 5. Le rôle du pH a été étudié dans le cas du Sephadex G 100 et G 200 équilibrés, soit avec le bicarbonate d'ammonium 0,1 M, pH 7,7 (G 100 seulement), soit avec le tampon véronal pH 8,6, $\Gamma/2 = 0,1$.

Afin d'étudier l'action de l'urée sur le comportement d'une préparation de FSH au cours de la filtration sur gel, une colonne de Sephadex G 100 a été équilibrée avec une solution 5 M d'urée dans le tampon acétate d'ammonium 0,1 M, pH 6. 30 mg d'une fraction « De » ont été dissous dans 0,5 ml de la solution précédente et filtrés sur cette colonne. L'urée a été éliminée des différentes fractions par filtration sur Sephadex G 25.

Résultats. — Quand on filtre une fraction « De » de FSH sur Sephadex G 25, dans le tampon acétate de pyridine 0,05 M, pH 5, le pic de protéines, contenant toute l'activité biologique, apparaît dans le volume d'exclusion de la colonne, suivi d'un matériel inactif de faible poids moléculaire absorbant dans l'ultraviolet (de nature peptidique probablement). La récupération de l'activité dans cette opération étant pratiquement quantitative, la filtration sur Sephadex G 25 est utilisée pour déminéraliser les préparations de FSH, ce qui permet d'éviter des dialyses prolongées présentant un risque de dénaturation.

La FSH est également exclue du Sephadex G 50, équilibré avec un tampon acétate de pyridine 0,05 M, pH 5,0; une certaine purification de la fraction « De » est obtenue dans cette opération du fait de l'élimination d'impuretés de plus faible poids moléculaire que la FSH.

On observe une certaine rétention de la FSH sur Sephadex G 75, mais sa purification est relativement faible. L'aspect général du diagramme de filtration est semblable dans les tampons acétate de pyridine de concentration 0,05 et 1,0 M. Par contre, la récupération de l'activité par lyophilisation est moins bonne à partir du tampon plus concentré.

La figure 1 représente un diagramme de filtration de la fraction « De » sur colonne de Sephadex G 100 dans le tampon acétate de pyridine 0,1 M, pH 5. La mesure de la densité optique à 280 mμ montre l'existence dans cette fraction de plusieurs constituants. La courbe d'acti-

vité (en pointillé), dont le maximum se trouve dans le tube 37, situe l'activité FSH sur le flanc descendant du pic principal. Le volume d'exclusion de cette colonne [mesuré avec la thyréoglobuline [8]] est de 20 à 21 tubes.

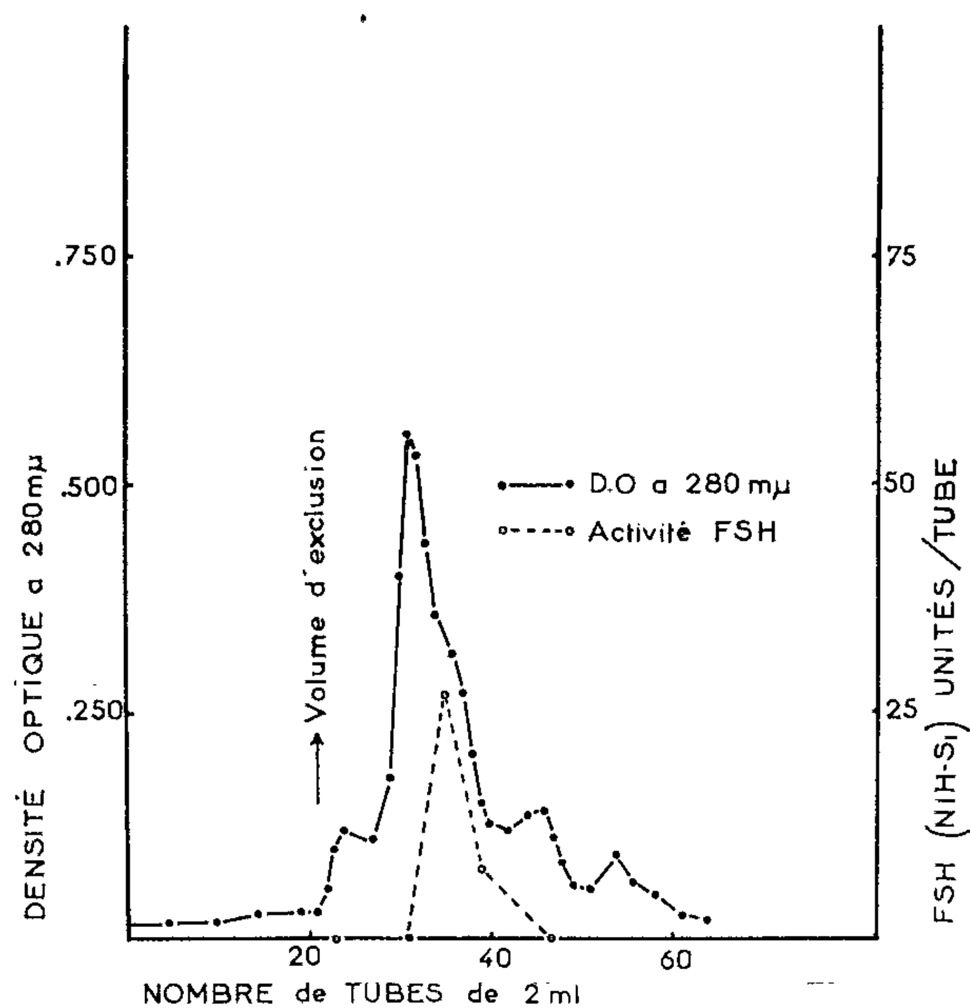


Fig. 1. — Filtration d'une préparation de FSH de Mouton (fraction « De », 30 mg) sur une colonne de Sephadex G 100 (1,6 × 80 cm) équilibrée avec le tampon acétate de pyridine 0,1 M, pH 5.

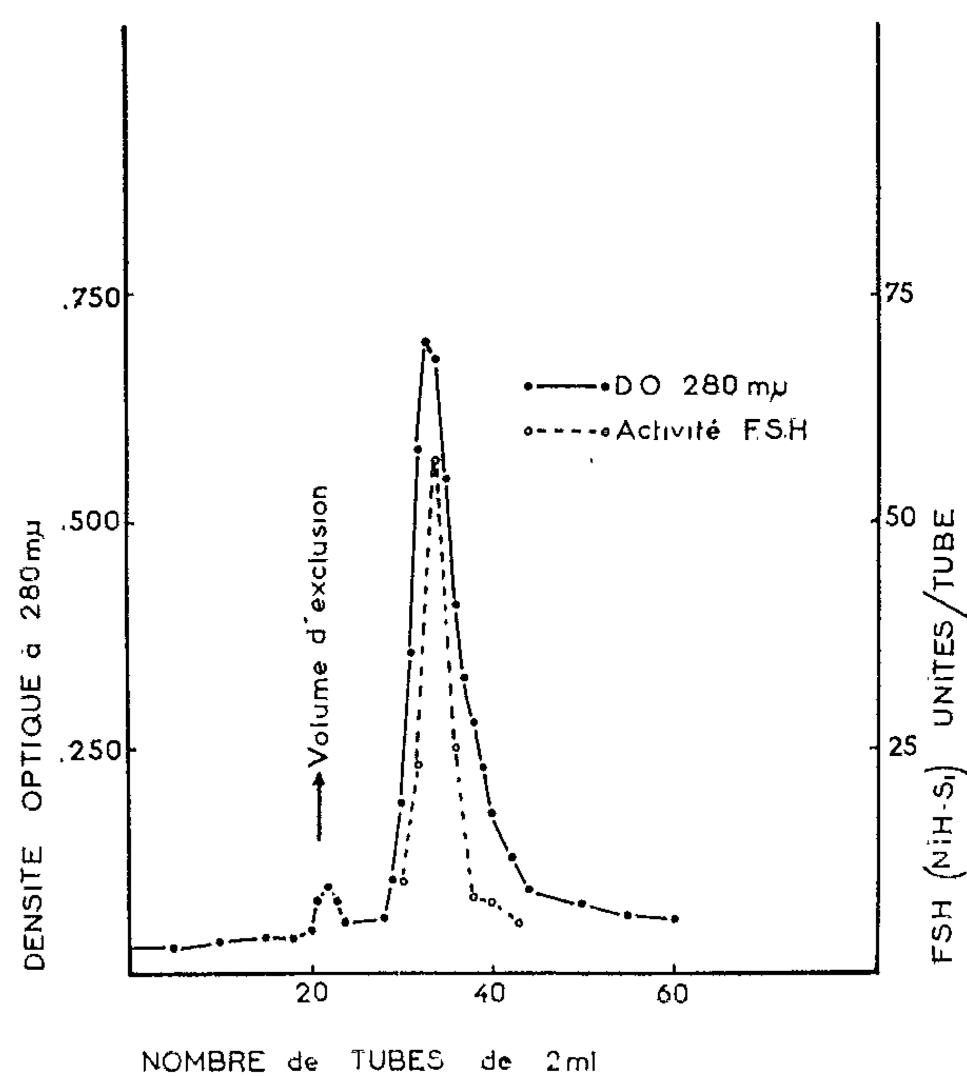


Fig. 2. — Nouvelle filtration de la fraction active (tubes 35 à 42) provenant du Sephadex G 100 (14,5 mg) sur la même colonne et dans les conditions décrites dans la figure 1.

Les tubes contenant la fraction active (35 à 42), obtenus après trois colonnes de Sephadex G 100, fonctionnant dans les conditions décrites, ont été réunis et, après lyophilisation, le produit récupéré (14,5 mg) a été repassé une nouvelle fois sur la même colonne. Le résultat de cette filtration est représenté dans la figure 2. Un seul pic important apparaît. Les tubes correspondant à ce pic ont été lyophilisés deux par deux en vue du dosage biologique de FSH qui a été fait sur le produit solide : 5 μg de chaque fraction ont été injectés par rat. Les moyennes, calculées en unités de FSH, ont été portées sur le graphique.

Des filtrations de la fraction « De » sur Sephadex G 100, soit dans le tampon véronal 0,1 M, pH 8,6, soit dans le bicarbonate d'ammonium 0,1 M, soit enfin en présence de l'urée 5 M à pH 6 (*voir* ci-dessus), ont fourni les résultats analogues à celui représenté par la figure 1, mais la récupération de l'activité dans ce dernier cas n'a été que de 20 % environ.

Le Sephadex G 200 employé, soit dans le tampon acétate de pyridine 0,1 M, pH 5, soit dans le tampon véronal $\Gamma/2 = 0,1$, pH 8,6, n'a pas permis d'améliorer la purification de la FSH, le maximum d'activité se confondant pratiquement avec le maximum de la courbe des densités optiques.

Conclusions. — Parmi les échantillons de Sephadex de différents degrés de réticulation, le Sephadex G 100 convient le mieux pour la purification de la FSH de Mouton. Une seule filtration d'une préparation de FSH, provenant de la chromatographie sur DEAE-cellulose et titrant environ 10 unités NIH par milligramme (fraction « De ») sur colonne de G 100 donne lieu, avec une purification de 2,5 fois environ, à l'obtention d'une fraction dont l'activité est 22 à 23 fois supérieure à celle d'un standard NIH-FSH-S_1 (*voir* tableau I). Une filtration nouvelle de cette fraction ainsi purifiée sur la même colonne de Sephadex (*fig.* 2) ne permet pas d'améliorer l'activité spécifique du produit, la courbe d'activité de cette opération se confondant pratiquement avec celle des densités optiques.

TABLEAU I.

Activité des deux préparations de FSH *de Mouton, purifiées par filtration sur Sephadex* G 100, *soit à* pH 5,0 (« Sx-15 », tampon acétate de pyridine 0,1 M), *soit à* pH 7,7 (« Sx-17 », bicarbonate d'ammonium 0,1 M).

Dosage suivant la méthode de Steelman et Pohley [4]. Chaque animal reçoit 25 U.I. d'hormone choriale humaine. Méthode en quatre points : S_1, S_2 et I_1, I_2. Cinq animaux par groupe. Doses injectées : standard (NIH-FSH-S_1), 75 et 150 μg; inconnu (Sx-15 et Sx-17), 7,5 et 15 μg.

Préparation de FSH.	Rapport des activités.	Intervalle de confiance pour $p = 0,05$.	Indice de précision (λ).
Sx-15	22,5	12,0-41,9	0,18
Sx-17	21,9	10,9-44,3	0,21

L'allure des courbes obtenues en filtrant la fraction « De » sur Sephadex G 75 et G 200 est comparable à celle de la figure 1, mais la résolution, et partant la purification de FSH, sont moins bonnes. On observe une exclusion de l'activité FSH sur Sephadex G 25 et G 50 dans les conditions utilisées.

Une augmentation de 20 fois de la concentration de tampon servant à équilibrer le Sephadex G 75 (de 0,05 à 1 M) ne modifie pas sensiblement l'allure de la résolution. Il en est de même en utilisant les tampons de différents pH, mais de même concentration (pH 5, 7,7 et 8,6), dans le cas des Sephadex G 100 et G 200.

Enfin l'urée 5 M à pH 6 n'a aucune influence sensible sur la résolution d'une fraction « De » sur Sephadex G 100.

Il faut souligner que l'activité des fractions obtenues par filtration sur Sephadex G 100 (tableau I) est une activité minimale des produits lyophilisés. Nous avons, en effet, rencontré quelques difficultés dans la récupération de ces fractions à l'état solide, résultant d'une perte partielle de l'activité. Nous étudions actuellement cette question. Nous allons rechercher également la présence éventuelle de traces de l'hormone de lutéinisation (LH) dans la préparation de FSH obtenue après Sephadex.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) M. Jutisz, C. Hermier, A. Colonge et R. Courrier, *Comptes rendus*, 250, 1960 p. 431.

(2) M. Jutisz, C. Hermier, A. Colonge et R. Courrier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3922.

(3) P. G. Condliffe et J. Porath, *Federation Proceedings*, 21 A, 1962, p. 199.

(4) S. L. Steelman et F. M. Pohley, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.

(5) C. I. Bliss, *The Statistics of Bioassay*, Academic Press, New-York, 1952.

(6) L. Lison, *Statistique appliquée à la Biologie expérimentale*, Gauthier-Villars, Paris, 1958.

(7) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

(8) L'échantillon de thyréoglobuline nous a été fourni par M. G. Nunez, Laboratoire de Biochimie comparée, Collège de France.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Champs de vitesses et densité d'énergie pour un liquide en mouvement irrotationnel.* Note (*) de M. **Georges Bouligand**.

Propriétés diverses d'annulation pour une fonction U pour laquelle la divergence du gradient est nulle, ainsi que pour grad^2 U. Dans le cas de R^3, recherche d'une telle U, dont le gradient, nul sur une ligne analytique donnée, satisfait à d'autres conditions. Impossibilité de prolonger la solution d'un problème harmonique, avec valeurs frontières imposées à la densité d'énergie, à travers une partie bidimensionnelle de la frontière (supposée analytique) où s'annule ladite densité.

1. La présente Note dérive de l'étude partielle, dans une Note antérieure (N), ayant pour thème la recherche en un domaine D (*alias* : un ouvert connexe), emprunté à un R^3, plus précisément à une boule dudit espace; on se donne sur la frontière $\overline{D} - D$ la densité d'énergie grad^2 U, en convenant de noter U le potentiel inconnu des vitesses qu'on voudrait obtenir ([1]). Ce thème Θ sera repris tout à l'heure, après quelques indications liminaires.

2. Elles ont trait à des énoncés connus tels que :

a. Pour U régulièrement harmonique dans D, si l'ensemble Z des zéros de U contient un point I où le contingent de U admet au moins un rayon intérieur (et, de ce fait, un pinceau solide de tels rayons), l'ensemble Z se confond avec D ([2]).

b. Énoncé de même type, obtenu par mutation de U en grad U, de Z en un autre ensemble Z′, celui des zéros de grad U, de la condition relative au contingent en une nouvelle : inclure une infinité de demi-droites.

Bien entendu, *b* découle de *a*, puisque les composantes U_1, U_2, U_3 de grad U sont régulièrement harmoniques dans D et, en outre, que le contingent en I de chacune d'elles est un cône algébrique : on atteint alors le résultat en tablant sur la propriété du contingent d'une intersection.

c. Dans un R^3, une surface S, obtenue en y appliquant un disque plan, ne peut donner lieu à l'annulation de grad U en tous ses points. En effet, une telle S devrait être analytique, ce qui permettrait d'envisager, pour S et pour l'équation div (grad U) = o, le problème de Cauchy avec données nulles sur S, pour conclure que U est partout nul dans la boule.

d. En revanche, ayant prélevé dans R^3 un continu maximal sur l'ensemble des points réels d'une ligne analytique, il existe toujours des fonctions harmoniques U telles que grad U s'annule sur ce continu Γ, la portée de cet énoncé se bornant à un voisinage de Γ. On l'établit, compte tenu du fait que toute U ainsi conditionnée demeure constante sur Γ, en recourant une nouvelle fois au problème de Cauchy pour une surface passant par Γ.

En vue d'un énoncé plus achevé, on a intérêt à faire intervenir la surface de niveau de U passant par Γ, soit (*n*). Convenons, en outre, que le continu Γ

est un arc simple, lequel est forcément analytique, vu l'annulation de grad U sur Γ. On peut alors demander notamment à U de satisfaire au problème de Cauchy de type harmonique, posé pour (n), en prenant $U = 0$ sur (n) et en égalant sur ladite surface la dérivée normale de U en chaque point p à la distance géodésique de p, affectée d'un signe, de p au continu Γ, cela dans une région de (n) où cette distance, fonction d'ailleurs analytique et localement régulière, demeure uniforme. Il est bon de souligner à ce propos la mise en œuvre du principe général d'un *recours à des conditions annexes* pour conférer *une solution unique* à un problème, en ayant au départ un lot plus ou moins riche, voire infini ([3]).

3. Reprenons le thème Θ dans le cas du plan, en faisant usage de la variable $z = x + iy$ et de la fonction $F(z) = U + iV$ holomorphe dans le cercle $|z| < 1$ choisi comme domaine D ([1]). Notons-y $f(z)$ la dérivée de $F(z)$. La valeur (réelle) de $\text{Log}\,|f(z)|$ pour $z = e^{i\theta}$, soit encore $\text{Log}\,|f(e^{i\theta})|$ est également la partie réelle de $\text{Log}\,f(z)$. En posant

$$\text{Log}\,f(z) = e^{i\beta_0} + \varphi(z)$$

on obtient $f(z)$ sous forme d'une exponentielle, dont l'exposant, défini à la constante additive $i\beta_0$ près (β_0 réel), s'obtient en prenant

$$2\pi\,\varphi(z) = \int_0^{2\pi} \text{Log}\,|f(e^{i\theta})|\,\frac{1 + z\,e^{-i\theta}}{1 - z\,e^{-i\theta}}\,d\theta.$$

On en déduit que la fonction $f(z)$, susceptible en particulier de s'annuler, par exemple pour $\alpha_1 \leqq \theta \leqq \alpha_2$, engendre comme partie réelle de $F(z)$ une fonction U dont le gradient, le long de cet arc a pour mesure $|f(z)|$, donc zéro : cela, par le fait même du facteur $e^{\varphi(z)}$. D'ailleurs, et je l'ai déjà signalé ([4]), l'expression rappelée de $\varphi(z)$ convient exclusivement au cas où $f(z)$ est dépourvue de tout zéro dans le cercle $|z| < 1$. Dans le cas général, Soit $\mathfrak{Z}$ l'ensemble des zéros de $f(z)$ dans le domaine $|z| < 1$; la nouvelle expression de $f(z)$ découle de la précédente par mise en œuvre d'un produit convergent (s'il n'est fini) dont chaque facteur est du type $[h(z)]^p$, avec p entier et un h de l'une des formes

$$z \quad \text{ou bien} \quad \frac{z - \zeta}{z\zeta^* - 1} \quad ([4]).$$

Le long de l'arc frontière d'annulation de $f(z)$, on reconnaît d'emblée une propriété, d'ailleurs physiquement intuitive : le *prolongement analytique* de $f(z)$, et par là même, ceux de $F(z)$, U, V sont *impossibles*. Sinon, on serait dans les conditions requises pour appliquer, une fois encore, la théorie du problème de Cauchy, d'après laquelle $f(z)$ serait identiquement nulle contrairement à l'expression de f, ci-dessus rappelée.

4. L'étude complète du thème Θ dans un R^3, beaucoup plus délicate, prolonge pourtant celle rappelée, relativement au cas de R^2. En effet, la recherche de la fonction $\text{grad}^2\,U$, *sous-harmonique* dans D, vient alors

supplanter celle de $|f^2(z)|$, qui dans R^2 se laissait inclure en celle de $f(z)$: point acquis aux n°s 4-5 de ma Note (N) de 1962 [*cf.* (1)]. S'il manque alors une formule comme celle rappelée au n° 3 pour exprimer $\overline{\text{grad}^2}$ U, en cas de non annulation dans D, on peut du moins noter que la sous-harmonicité d'une pareille fonction, ayant rôle de densité cubique d'énergie, lui impose d'être continue et nulle sur une calotte K(5) de $\overline{D} - D$ où les valeurs de grad^2U seraient o d'où U constant. Mais si D est l'intérieur d'un ellipsoïde, ou plus généralement si $\overline{D} - D$ est une surface analytique, on peut dire que les fonctions analytiques régulières $\overline{\text{grad}^2}$ U et U refuseront de se laisser prolonger vers l'extérieur du domaine D, à travers K. Cela suffit à établir le *caractère inacceptable* d'une *tentative* pour raisonner, en une telle occurrence, à partir du problème de Cauchy posé pour U, avec K pris comme support des données.

Tant que, dans R^3, on a sans plus la théorie incomplète produite en fin de (N), on ne peut qu'expérimenter au moyen de fonctions harmoniques usuelles (6). Je me borne à rappeler la possibilité d'étendre aux R^n et à des espaces de Riemann les propriétés rencontrées au n° 2.

(*) Séance du 29 avril 1963.
(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3336.
(2) *Mém. Sc. math.*, 71, 1935, Note VIII, p. 57.
(3) Autre exemple : *Annali di matematica*, 48, 1959, p. 533.
(4) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1537.
(5) Au sens : partie bidimensionnelle.
(6) Indications afférentes : *J. Math. pures et appl.*, 9e série, 38, 1959, p. 203 et 206 (pour le cas de la boule).

SPECTROCHIMIE. — *Spectres Raman et d'absorption infrarouge des produits d'ozonations quantitatives du styrène.* Note (*) de M. **Émile Briner**, Mme **Colette Christol**, MM. **Henri Christol**, **Giuseppe Rossetti** et **Sándor Fliszár**.

En confrontant les spectres Raman et d'absorption infrarouge des produits d'ozonation de différentes oléfines ([1]) nous avons précédemment constaté qu'aucune raie Raman suffisamment nette n'apparaît dans la région spectrale 1100-1000 cm^{-1}, où se manifeste en infrarouge une forte bande caractéristique de l'ozonide. On pouvait donc penser que la vibration donnant lieu à cette bande était inactive en Raman.

Pour apprécier le degré de généralisation de cette constatation nous avons étudié l'ozonation du styrène; oléfine dans laquelle la double liaison éthylénique est terminale et dont la structure, différente de celle des oléfines disubstituées étudiées jusqu'ici ([1]), pouvait donner lieu à des changements dans les spectres Raman et infrarouge.

Puisqu'il s'agissait surtout de savoir si la vibration caractéristique de la liaison ozonique était inactive, nous avons procédé à l'ozonation des oléfines de façon à obtenir une raie Raman bien marquée dans la zone spectrale où se situe la bande d'absorption caractéristique de l'ozonide. Ceci nécessite l'obtention de solutions concentrées en ozonide, sans que toutefois l'ozonation soit trop poussée ([2]).

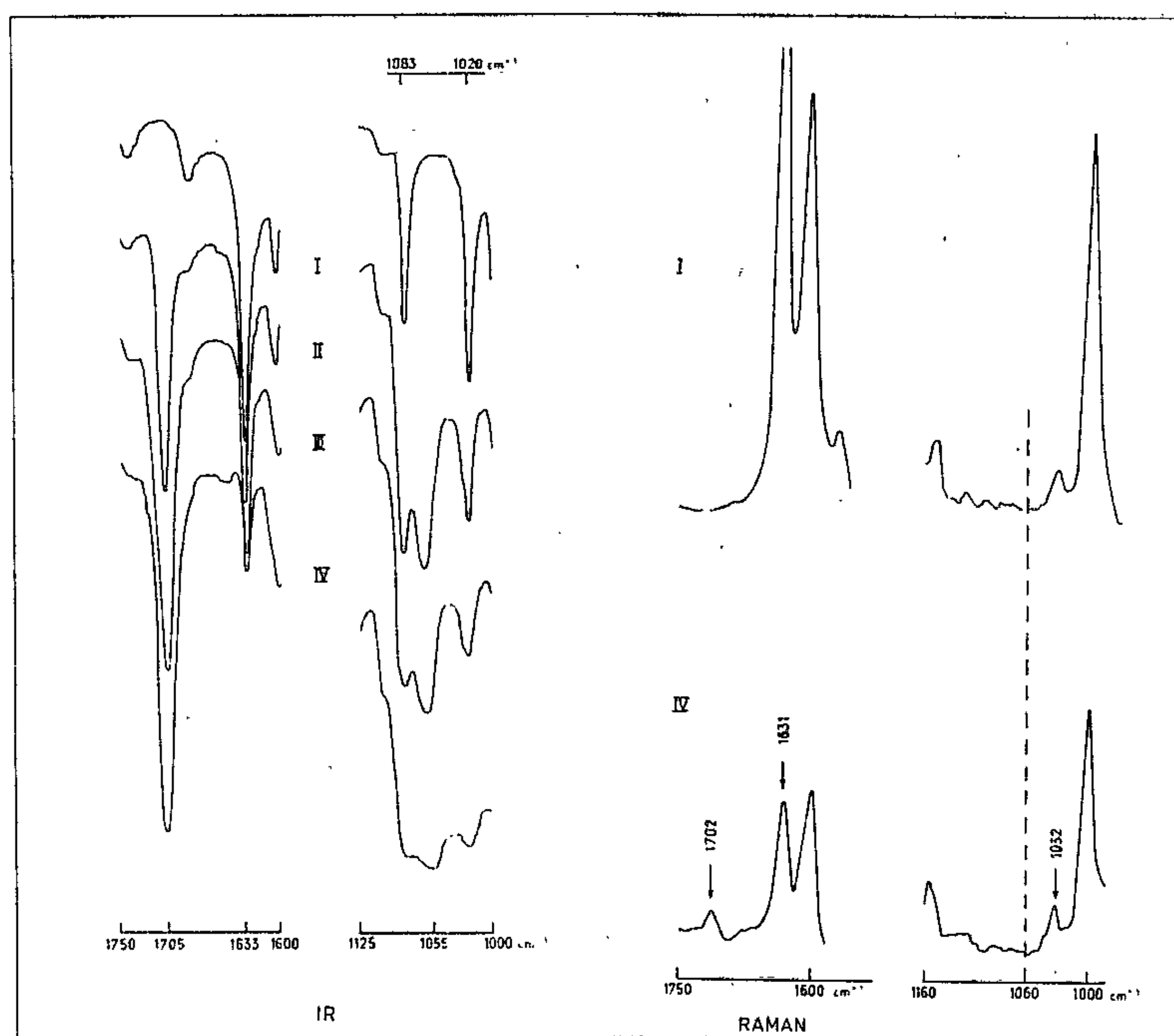
On parvient à ce résultat en conduisant l'ozonation dans les conditions suivantes : Concentration de la solution de l'oléfine dans CCl_4, 1,0 M; volume de la solution, 10 ml; degré d'ozonation ([3]), 60-70 %; température d'ozonation, 0°C. Il faut souligner que ces conditions ne sont pas favorables à l'obtention de spectres infrarouges se prêtant à des mesures d'intensité, car les bandes sont par trop élargies ([4]).

Comme dans les travaux antérieurs, nous nous sommes limités à l'étude des deux régions du spectre : 1750-1600 cm^{-1}, où l'on trouve la vibration de valence C=O de l'aldéhyde non volatil produit par l'ozonation et 1100-1000 cm^{-1}, où se trouve la bande infrarouge caractéristique de l'ozonide.

Ozonation du styrène. — A côté de l'ozonide, on obtient deux aldéhydes : l'aldéhyde benzoïque, qui reste en solution, et le formol ([5]), entraîné par le gaz d'ozonation.

En infrarouge (IR). — La bande carbonyle de l'aldéhyde benzoïque, qui apparaît dans la région 1705-1700 cm^{-1}, se développe fortement avec l'ozonation croissante, ce qui permet de calculer la concentration de l'aldéhyde benzoïque. La bande de la double liaison éthylénique à 1637 cm^{-1}, comme prévu, diminue fortement. La bande du noyau aromatique, vers 1600 cm^{-1}, ne subit pas de modification notable. La bande de l'ozonide, vers 1060 cm^{-1}, déjà bien marquée et un peu large au degré d'ozona-

tion 17 %, se renforce de plus en plus en s'élargissant. Dans ces conditions, il est difficile de mesurer son intensité; mais on peut en déduire que la concentration en ozonide est relativement élevée. A côté de la bande de l'ozonide, on retrouve, affaiblies, deux bandes provenant du styrène, à 1083 et 1020 cm^{-1}.



I. Solution M de styrène dans CCl_4.
II. Après ozonation : 15 mn; degré d'ozonation : 17 % environ.
II. » » : 30 mn; » » : 30 % »
IV. » » : 50 mn; » » : 60 % »

En Raman. — En comparant le spectre de la solution ozonée au degré 60 % (spectre IV) à celui de la solution de départ (spectre I) on observe :

— vers 1702 cm^{-1} la raie carbonyle bien marquée de l'aldéhyde benzoïque;

— à 1631 cm^{-1} la raie fortement affaiblie de la liaison éthylénique;

— à 1600 cm^{-1} la raie benzénique, qui ne présente pas de changement important;

— à 1158 et 1032 cm^{-1} des raies affaiblies appartenant au styrène;

— à 1000 cm^{-1} la raie assez peu modifiée de la pulsation symétrique du noyau benzénique.

En revanche, dans l'intervalle 1100-1000 cm^{-1}, où se trouve, à 1032 cm^{-1}, une raie du styrène, aucune raie ne se manifeste vers 1060 cm^{-1} (fréquence indiquée par une verticale). Nous avons là une confirmation des constatations faites dans les recherches précédentes [1]; elle vient donc à l'appui de la conclusion que nous en avons tirée, à savoir que la vibration ozonique est inactive en Raman.

Pour donner plus de poids à cette conclusion, il importe de pouvoir assurer que la solution d'ozonide étudiée en Raman possède une concentration suffisante. Certes, la préparation de cette solution ozonée a été réalisée de telle sorte que cette condition soit remplie; mais il reste à évaluer, au moins approximativement, la concentration en ozonide.

Rappelons tout d'abord que dans l'étude de l'ozonation du stilbène-trans ([6]) la concentration exacte de l'ozonide a pu être donnée, car les spectres Raman et infrarouge ont été pris sur une solution 0,3 M d'ozonide pur. Or, dans ce cas, aucune raie Raman n'a été observée vers 1 055 cm^{-1}, région où se situe en infrarouge la forte bande de l'ozonide du stilbène-trans.

De plus, lorsqu'on réalise l'ozonation dans les conditions précisées plus haut, il est possible, sans disposer d'ozonide pur, d'obtenir la donnée désirée en ayant recours à deux méthodes.

La première consiste à doser par iodométrie l'ozone introduit dans la solution d'oléfine et celui qui est entraîné par le gaz d'ozonation à sa sortie de la solution. On en déduit ainsi l'ozone consommé. Pour la solution de styrène étudiée (*cf.* spectres IV) on trouve 6 mmoles d'ozone consommé; elles ont servi à former l'ozonide d'une part, les aldéhydes benzoïque et formique d'autre part. L'aldéhyde benzoïque est dosé par spectrographie infrarouge en considérant l'intensité de sa bande carbonyle, qui se prête à cette mesure grâce à sa finesse et à sa longueur. On a dans la solution ozonée 0,9 mmole de benzaldéhyde. Le dosage du formol, libéré sous forme gazeuse, est effectué par la méthode chimique la mieux appropriée : oxydation en acide formique par l'eau oxygénée; il s'est formé ainsi 0,8 mmole de formol.

Sans préjuger du mécanisme des réactions qui se produisent lors de l'ozonation du styrène, on peut admettre, dans un bilan approximatif, que 1 mmole d'ozone réagissant sur 1 mmole de styrène donne 1 mmole de benzaldéhyde et 1 mmole de formol. Ainsi les 5 mmoles d'ozone restantes pourront être consommées pour former 5 mmoles d'ozonide.

La deuxième méthode est basée sur l'analyse de l'oxygène actif provenant de l'ozonide, à raison d'un atome d'oxygène actif par molécule d'ozonide. Le réactif employé, iodure de sodium dans l'acide acétique pur, est particulièrement sensible, ce qui entraîne des causes d'erreur. Cependant cette détermination est suffisamment exacte pour permettre d'effectuer un contrôle. Nous n'avons pas utilisé ce procédé pour la solution de styrène ozoné donnant les spectres IV; mais dans un autre cas, celui d'une solution de styrène ayant consommé 7 mmoles d'ozone, l'analyse a donné 6 mmoles d'ozonide, chiffre qui est bien dans l'ordre de grandeur attendu.

A ces deux indications, il convient de joindre celle qui résulte de la très forte bande de l'ozonide, comme nous l'avons remarqué plus haut.

Par conséquent, dans la solution donnant les spectres IV infrarouge et Raman, la concentration en ozonide est environ 5 fois plus forte que celle du benzaldéhyde ([7]). Si donc il y avait dans la région vers 1060 cm^{-1} une raie Raman caractéristique de l'ozonide, elle devrait apparaître, puisque la raie carbonyle de l'aldéhyde benzoïque est nettement marquée.

Résumé et conclusion. — L'ozonation du styrène donne naissance à la fois à un ozonide et à deux aldéhydes : le benzaldéhyde et le formol. Les spectres ont été pris après une ozonation modérée. Le spectre infrarouge accuse la forte bande carbonyle de l'aldéhyde benzoïque, vers 1705 cm^{-1}, et l'intense bande, vers 1060 cm^{-1}, caractérisant la liaison ozonique. Le spectre Raman présente la raie carbonyle, bien marquée, de l'aldéhyde benzoïque, vers 1702 cm^{-1}. Mais, dans la région, vers 1060 cm^{-1}, aucune raie n'apparaît. C'est donc une confirmation de l'inactivité en Raman de la vibration

ozonique, déjà constatée dans nos précédentes recherches. Celles-ci ont porté sur les oléfines suivantes, de structures variées; stilbène-trans, *o*-méthyl-isoeugénol-trans, fumarate et cinnamate d'éthyle, anétholes cis et trans. Dans le cas du styrène il faut cependant souligner que l'ozonation a été conduite de telle sorte que la concentration de l'ozonide dans la solution soit aussi élevée que possible.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) E. BRINER, Mme C. CHRISTOL, H. CHRISTOL et S. FLISZÁR, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2166 et 255, 1962, p. 1170; *Helv. chim. Acta*, 44, 1961, p. 1088 et 45, 1962, p. 87.

(2) En ce qui concerne les conditions à réaliser dans les ozonations en vue de comparer les spectres Raman et d'absorption infrarouge, *cf.* E. BRINER, Mme C. CHRISTOL, H. CHRISTOL et S. FLISZÁR, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1171.

(3) Le degré d'ozonation est le nombre de millimoles d'ozone consommé par 100 mmoles de l'oléfine soumise à l'ozonation; il représente ainsi le degré d'avancement de l'ozonation.

(4) Comme on peut le voir sur la figure 1, IR, spectre IV.

(5) E. BRINER et E. DALLWIGK, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1695; E. BRINER, S. FLISZÁR et M. RICCA, *Helv. chim. Acta*, 42, 1959, p. 749.

(6) *Loc. cit.* (1), *Helv. chim. Acta*, 45, 1962, p. 87.

(7) Un Mémoire plus étendu, destiné à paraître dans un autre recueil, donnera de plus amples détails sur le sujet.

(*Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève et École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte d'analcimolites d'origine endogène dans les « Richât » (Adrar mauritanien).* Note (*) de MM. **György Bárdossy, Théodore Monod** et **Charles Pomerol.**

L'analyse diffractométrique de roches énigmatiques recueillies autour de la Sebkha du Guelb-er-Richât, considérées généralement jusqu'ici comme des « rhyolites », ou des « tufs rhyolitiques » révèle qu'il s'agit d'analcimolites. L'analyse chimique confirme ce point de vue. Les conditions de gisement plaident en faveur d'une origine endogène.

Les roches d'apparence volcanique observables au voisinage de la Sebkha située au centre de la structure circulaire des Richât avaient déjà suscité les observations de M. Auzel [1] qui leur reconnaissait un aspect de rhyolite. Pour H. Bidaut et A. Durandeau [2], il s'agit de « *tufs rhyolitiques à texture oblitérée*, reliquat d'une extrusion péléenne de pyroméride ».

Les observations consignées dans cette Note, ont été faites sur des échantillons récoltés par Th. Monod (1961, 1962) et A. Cailleux (1962). Ce sont des roches de coloration dominante rouge pâle à rose, parfois brun rouge ou brun jaune. Leur structure est tantôt homogène tantôt glomérulaire, pseudo-pisolitique. Dans ce cas on observe une multitude de sphérules de diamètre compris entre 0,1 et 2 mm, moulées les unes contre les autres ou séparées par une matrice homogène, vitreuse, colorée par de l'hématite. Certaines sphérules ont une structure zonée, mimétique de traces organiques (*fig.* 1). Dans beaucoup d'échantillons on observe à l'intérieur des sphérules ou dans la matrice, des grains de quartz de 0,05 à 0,5 mm, fortement émoussés, d'origine incontestablement détritique, dérivés des grès infracambriens qui affleurent tout à l'entour. Assez souvent ces grains sont brisés, corrodés ou même pulvérisés en un grand nombre d'éclats.

Ces roches sont plus ou moins vacuolaires. Leurs vacuoles, de dimensions variables comprises entre 0,1 et 5 mm, sont vides ou oblitérées partiellement soit par des zéolites, soit par de la calcite déposée secondairement.

L'examen microscopique ne permettant pas de préciser la nature minéralogique des sphérules et de la matrice, huit échantillons ont été soumis à l'analyse rœntgénographique, les uns à Budapest (G. Bárdossy), les autres au Laboratoire de Géologie S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Paris. Dans les deux cas les diffractogrammes ont montré qu'il s'agissait d'analcime très nettement caractérisée, en particulier, par les pics suivants : 3,42 Å (intensité maximale) ; 5,60 à 5,63 et 2,91 à 2,92 Å (intensité moyenne) ; 1,73 à 1,74 puis 2,68 à 2,69 ; 2,49 à 2,50 ; 1,89 à 1,90 Å d'intensité un peu plus faible.

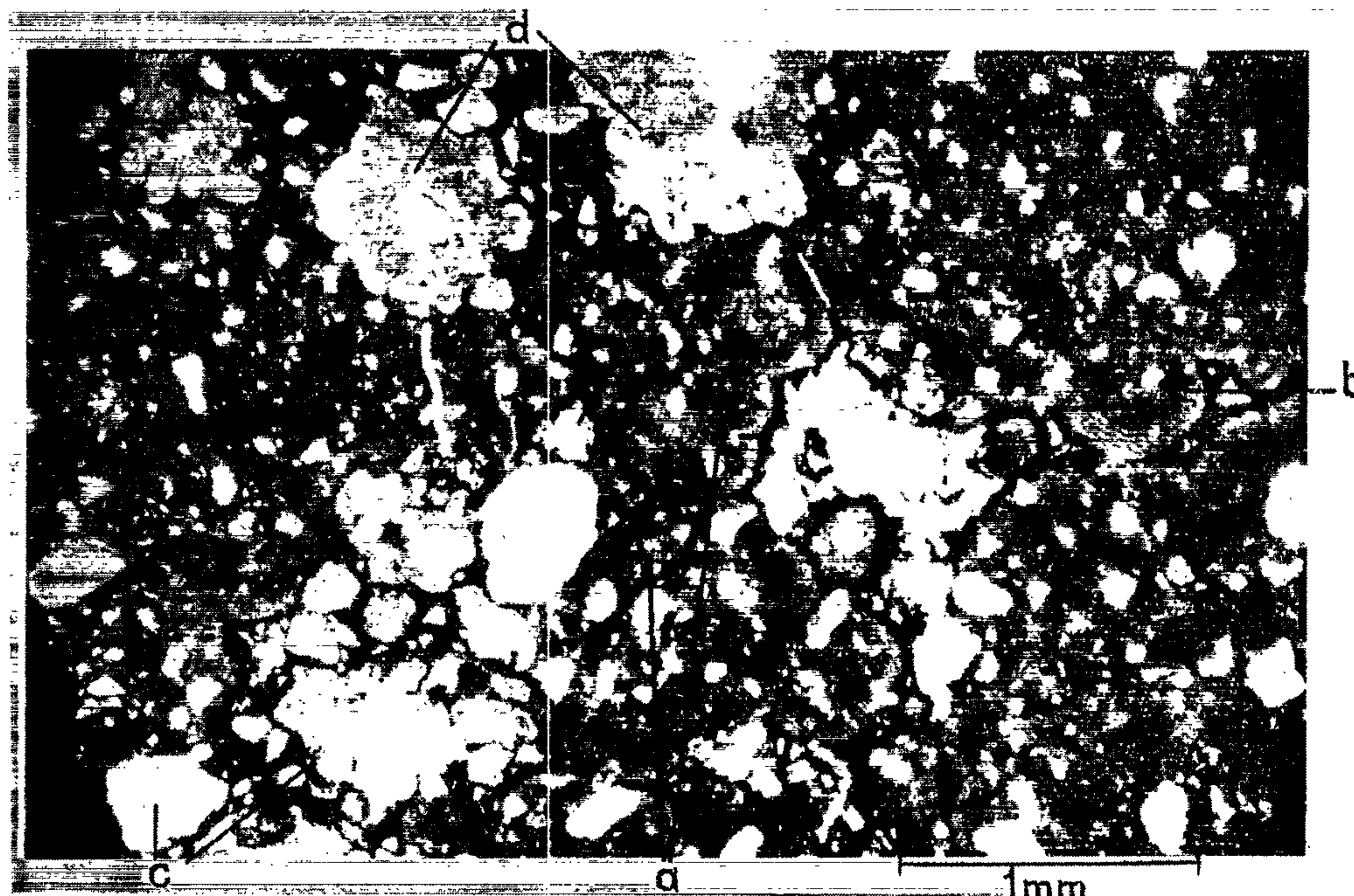
La proportion d'analcime est comprise entre 50 et 80 % suivant que l'échantillon renferme ou non du quartz détritique. On peut donc considérer

ces roches comme des analcimolites qui, par leurs caractères structuraux, se rapprochent étrangement de celles de Karafou observées à l'Ouest de l'Aïr ([3]).

L'analyse chimique d'un échantillon d'analcimolite quartzeuse des Richât, effectuée par le Laboratoire d'analyse de minéraux et de roches, C.N.R.S., Muséum d'Histoire naturelle, Paris, a donné :

SiO_2	60,15 %	Na_2O	6,90 %
Al_2O_3	18,10	K_2O	0,65
Fe_2O_3	2,15	TiO_2	0,90
FeO	0,20	P_2O_5	0,06
MnO	0,01	H_2O combinée	6,50
MgO	0,50	H_2O non combinée	1,00
CaO	1,35	CO_2	1,00

A partir de cette analyse et de l'examen du diffractogramme, on peut calculer ainsi la constitution minéralogique de cette roche. Tout le sodium entre dans l'analcimolite. Mais ce minéral contient assez souvent un peu de K_2O, si bien que la proportion d'analcime serait de 54 %. Les ferromagnésiens sont probablement de la serpentine (1,3 %); Fe_2O_3 correspond à l'hématite (2,2 %), TiO_2 à l'anatase, en très petite proportion 0,9 %, figurant sur le diffractogramme par les pics de 3,51, 2,38 et 1,89 faiblement marqués. De la calcite (2,3 %) a été déposée ultérieurement dans les vacuoles



Microphoto d'une analcimolite à grains de quartz détritique. On distingue des sphérules d'analcime (*a*) — l'une d'elles à droite est zonée (*b*) — moulées les unes contre les autres, englobant des grains de quartz arrondis ou en éclats (*c*). Quelques vacuoles sont partiellement oblitérées par des zéolites (*d*).

et il reste, inclus dans la roche, 33 % de quartz détritique ou autre forme de silice. En tenant compte de l'excès de Al_2O_3 et de H_2O, on peut proposer la constitution minéralogique suivante :

Analcime	57 %	Hématite	3 %
Quartz	33	Serpentine	2
Calcite	3	Anatase	1

Il s'agit donc bien d'une analcimolite quartzeuse.

Si l'on fait abstraction du quartz détritique, la répartition des éléments dans cette analcimolite n'est pas sans rappeler celle des dolérites et microdiorites disposées en filons en divers points des Richât. Dans ces roches, en effet, les plagioclases sont à dominance sodique et l'on observe fréquemment des aiguilles de rutile.

En faveur d'une origine endogène des analcimolites des Richât on peut avancer les arguments suivants :

— le mode de gisement en coulée ayant emballé non seulement des grains de sable mais des cailloux du reg dépassant parfois la taille du poing;

— l'existence de sphérules moulées les unes contre les autres, associées à des traînées de texture fluidale;

— le fait que les quartz détritiques inclus sont brisés, corrodés ou pulvérisés, ce qui semble évoquer une action thermique brutale;

— la présence, au voisinage, d'autres roches magmatiques (filons doléritiques). Toutefois les relations éventuelles entre les deux magmas sont encore hypothétiques.

La présence d'analcimolites d'origine endogène près du centre de la structure circulaire des Richât ne permet pas de se prononcer sur la cause qui a déterminé cette « excitation » magmatique. Elle peut tout aussi bien avoir été provoquée par la chute d'une météorite que par une poussée d'origine interne. Les Richât sont-ils un astroblème ou une intumescence? La question reste ouverte.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) M. Auzel, *Bulletin de la Direction des Mines*, A. O. F., Dakar, nº 15, 1952, p. 425-427, *pl.* XV.

(2) H. Bidaut et A. Durandau, *Comptes rendus*, 254, 1952, p. 1119.

(3) F. Joulia, M. Bonifas, T. Camez, G. Millot et R. Weil, *Notes Serv. de Géol. et de Propect. Minière*, Dakar, nº 4, 41 pages, *pl.* A-E, 1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Certains complétés des ensembles ordonnés munis d'opérations : complété de Krasner.* Note (*) de M. **Lambros Dokas**, présentée par M. René Garnier.

Suite d'une Note précédente. Définition et étude du complété de Krasner d'un ensemble partiellement ordonné qui a été mentionné dans la Note citée.

Considérons les couples $\mathcal{A} = (A, <)$, où A est un sous-ensemble de l'ensemble abstrait E et où $<$ est un ordre de A, tel qu'il existe $a_0 \in A$ (dit un début de monotonie de $\mathcal{A}$), tel que, sur l'ensemble $A_{a_0} = \{ x \in A;\ x \geqq a_0 \}$ ou bien est celui $<$ qui y introduit l'ordre (de même nom $<$) de E ou de l'ordre opposé $>$. Dans le premier cas, $\mathcal{A}$ sera dit un sous-ensemble cogrédient de E (E, $<$), et dans le second cas son sous-ensemble contragrédient. On appellera une partie finale d'un sous-ensemble cogrédient ou contragrédient,

$$\mathcal{A} = (A, <) \quad \text{de} \quad \mathcal{E} = (E, <).$$

Tout couple $\mathcal{A}_a = (A_a, <)$, où $a \in A$ et A_a est l'ensemble $\{ x \in A;\ x \geqq a \}$ des $x \in A$ qui sont $\geqq a$. Soit $\equiv$ une notion d'équivalence telle que deux sous-ensembles (pouvant être indépendamment co- ou contragrédients).

$$\mathcal{A} = (A, <) \quad \text{et} \quad \mathcal{B} = (B, <)$$

soient équivalents si, et seulement si, pour tout début de monotonie $\bar{a} \in A$ et pour tout début de monotonie $\bar{b} \in B$, il existe un a, $\bar{a} \leqq a$, tel que pour tout $x \in A_{\bar{a}}$ existent $y_1, y_2 \in B_{\bar{b}}$ de manière que $y_1 \leqq x \leqq y_2$.

On démontre aisément que $\equiv$ est une relation d'équivalence. Si l'on pose $\mathcal{A} \subset \mathcal{B}$ si et seulement si, il existe un début de monotonie $a \in A$ et un début de monotonie $b \in B$ de manière que tout $x \in A_a$ soit $<$ que tout $y \in B_b$, on a une relation d'ordre (partiel) de l'ensemble $\mathfrak{T}$ des sous-ensembles co- ou contragrédients de $\mathcal{E}$, qui est préservé par $\equiv$. Il induit donc un ordre (noté également $<$) dans $\mathfrak{T}/\equiv$ et l'ensemble ordonné $\tilde{E}_{Kr} = (\mathfrak{T}/\equiv, <)$ sera dit le complété de Krasner de (E, $<$). Soit $\bar{E}(\mathcal{A})$, où $\mathcal{A} = (A, <)$ la classe de sup A respectivement Inf A, selon que asymptotiquement $> = >$ ou $> = <$, qui contient A, et soient $d(\mathcal{A})$ et Ku $(\mathcal{A})$ les classes $(\text{mod}\, \tilde{d})$ respectivement $(\text{mod} \sim)$ de $\bar{E}(\mathcal{A})$. D $(\mathcal{A})$ et Ku $(\mathcal{A})$ seront dites la valeur dedekindienne et la valeur kurépienne de $\mathcal{A}$. Il est visible que

$$\mathcal{A} \equiv \mathcal{B} \quad \text{implique} \quad \bar{E}(\mathcal{A}) = \bar{E}(\mathcal{B}),$$

car il est visible que si

$$\mathfrak{A} = (A, <_1) \equiv \mathfrak{B} = (B, <_1)$$

et si A n'a pas de dernier élément au sens $<_1$, on doit avoir

$$<_1 = <_2 \quad \text{et} \quad \bar{E}(\mathfrak{A}) = \bar{E}(\mathfrak{B});$$

et si $e \in A$ et son dernier élément au sens de $<_1$, $\mathfrak{A} = \mathfrak{B}$ implique que $e \in B$ et est son dernier élément au sens de $<_2$, ce qui entraîne que $\bar{E}(\mathfrak{A})$ et $E(\mathfrak{B})$ sont tous les deux des classes engendrées par e, d'où

$$E(\mathfrak{A}) \sim E(\mathfrak{B}) \quad \text{et, } a\ fortiori, \quad E(A) \underset{d}{\sim} E(B).$$

Ainsi, si $a^\star \in \tilde{E}_{Kr} = \mathfrak{T}/\equiv$, tous les $\mathfrak{A} \in a^\star$ ont une même valeur kurépienne et une même valeur dedekindienne, qui seront notés $d(a^\star)$ et $Ku(a^\star) = d(a^\star)^{\sigma(a^\star)}$. Ainsi $\tilde{E}$ et $\tilde{E}_{Ku}$ peuvent être considérés comme quotients du $\tilde{E}_{Kr}$ pour des relations d'équivalence préservant l'ordre large. On constate facilement que $\sigma(a^\star) = -$, o ou $+$ selon que $\mathfrak{A}$ est congrédiente sans dernier élément, quelconque avec le dernier élément [qui coïncide alors, en vertu des identifications canoniques, avec $Ku(a^\star) = d(a^\star)$] ou est contragrédiente sans dernier élément. D'autre part, si $a^\star$, $b^\star \in \tilde{E}_{Kr}$, on constate que $a^\star < b^\star$ équivaut à $Ku(a^\star) < Ku(b^\star)$.

La valeur dedekindienne $d = d(a^\star)$ d'un $a^\star \in \tilde{E}_{Kr}$ peut être un élément e ou une lacune l de E. Les $a^\star \in \tilde{E}_{Kr}$ ayant une valeur dedekindienne donnée d s'appellent les préespèces de d et leur ensemble sera noté $\Pi(d)$. En général, même pour les d qui sont les éléments de E, les ensembles $\Pi(d)$ pour différents d et sont à peu près indépendants [sauf que, si $d = e$, il y a une seule préespèce $a^\star$ de e telle que $\sigma(a^\star) = 0$, à savoir l'ensemble des $\mathfrak{A} = (A, <)$ tels que $a^\star$ soit le dernier élément de A au sens de $<$; il est donc naturel de considéréer toutes ces préespèces neutres comme formant une seule espèce neutre o].

Mais il existe des cas importants ou, tout au moins, il est possible d'identifier les préespèces de tous les $e \in E$ à certaines espèces d'un élément fixe d'un ensemble ordonné auxiliaire. Appelons voisinage d'un $d = e \in E$ ou d'une $d = l$, $L(E)$ un sous-ensemble quelconque V_d de E tel que tout $\mathfrak{A} = (A, <)$ dont la valeur dedekindienne est d possède une partie finale A_a $(a \in A)$ contenue dans V_d. E sera dit spécial s'il existe un ensemble ordonné auxiliaire W et un élément $w \in W$ tels que, pour tout $e \in E$, il existe un voisinage V_e de e et une injection $\tau_e : V_e \to W$ qui ont un isomorphisme par rapport aux ordres des ensembles considérés

$$[(\forall x \in V_e)(\forall y \in V_e)(x < y \Rightarrow \tau_e x < \tau_e y)]$$

et applique e sur w. Il est clair que, dans ce cas, τ_e induit une injection de l'ensemble $\Pi(e)$ des préespèces de e dans $\tilde{E}_{Kr}$ dans celui $\Pi(w)$ de w

dans $\tilde{W}_{Kr}$. Si $\tau_e a^*$ [$a^* \in \Pi(e)$] est l'élément de $\Pi(w)$ qui correspond ainsi, à a^*, $\zeta(a^*) = e''^*$ sera dit l'espèce de a^* [par rapport au choix considéré des W, w et τ_e ($e \in E$)] et le couple [$d(a^*)$, $\zeta(a^*)$] détermine a^*. E sera dit homogène si W, w et les V_e et les τ_e peuvent être choisis de manière que τ_e soit aussi une surjection de V_e sur W. Dans ce cas, $\tau_e \Pi(e) = \Pi(w)$ et le sous-ensemble des $a^* \in \tilde{E}_{Kr}$ tels que $d(a^*) \in E$ peut se représenter comme $E \times \Pi(w)$, son ordre étant induit lexicographiquement par celui de E et par l'ordre kurépien de $\Pi(w)$.

(*) Séance du 29 avril 1963.

ALGÈBRE. — *Idéaux demi-premiers et premiers du produit cartésien d'un nombre fini de demi-groupes.* Note (*) de M. **Mario Petrich**, présentée par M. Jean Leray.

Conditions nécessaires et suffisantes pour qu'un complexe du produit cartésien d'un nombre fini de demi-groupes soit un idéal demi-premier ou premier. Conditions analogues pour les idéaux d'un côté pour certaines classes de demi-groupes.

Soit D un demi-groupe et soit K un complexe de D. Considérons les conditions suivantes sur K; en notant

(A) $x\mathrm{D}^n y \subseteq \mathrm{K}, \quad n > 1;$

(B) $x\mathrm{D}y \subseteq \mathrm{K};$

(C) $(x\mathrm{D}y)^n \subseteq \mathrm{K}, \quad n > 1;$

(D) $xy \in \mathrm{K},$

(A) [resp. (B), (C), (D)] *entraîne* : ($x \in \mathrm{K}$ ou $y \in \mathrm{K}$).

Proposition 1. — *Si* K *est un idéal, alors*

$$(\mathrm{C}) \Leftrightarrow (\mathrm{D}) \Rightarrow (\mathrm{B}) \Leftrightarrow (\mathrm{A})$$

Montrons seulement que (B) $\Rightarrow$ (A). Soit $x\mathrm{D}^n y \subseteq \mathrm{K}$, $n > 1$, et supposons que $x \notin \mathrm{K}$ (le cas $y \notin \mathrm{K}$ est traité d'une façon analogue). Quels que soient $z_1, z_2, \ldots, z_{n-1} \in \mathrm{D}$, on a $x\mathrm{D}z_1 z_2 \ldots z_{n-1}\, y \subseteq \mathrm{K}$ et, puisque $x \notin \mathrm{K}$, ceci entraîne $z_1 z_2 \ldots z_{n-1}\, y \in \mathrm{K}$. Par conséquent, $\mathrm{D}^{n-1} y \subseteq \mathrm{K}$ et alors $x\mathrm{D}^{n-1} y \subseteq \mathrm{K}$. En répétant ce procédé $n - 1$ fois, on obtient $x\mathrm{D}y \subseteq \mathrm{K}$ et, par suite, $y \in \mathrm{K}$.

Définition 1. — Un complexe K de D est *demi-premier* (*premier*) s'il satisfait (B) [(D)]. De plus, K est une

a. demi-face (*demi-face à droite*) *si :*

(i) x et $y \in k \Rightarrow xzy \in \mathrm{K}$ pour un certain $z \in \mathrm{D}$;

(ii) $xy \in \mathrm{K} \Rightarrow x$ et $y \in \mathrm{K}$ ($y \in \mathrm{K}$) : c'est-à-dire K consistant (K consistant à droite).

b. face (1) (*face à droite*) *si :*

(i) x et $y \in \mathrm{K} \Rightarrow xy \in \mathrm{K}$;

(ii) $xy \in \mathrm{K} \Rightarrow x$ et $y \in \mathrm{K}$ ($y \in \mathrm{K}$).

On a les définitions symétriques.

Proposition 2. — *a.* K *est une demi-face* (*à droite*) *propre de* D *si et seulement si* D — K *est un idéal* (*à gauche*) *demi-premier propre de* D.

b. K *est une face* (*à droite*) *propre de* D *si et seulement si* D — K *est un idéal* (*à gauche*) *premier propre de* D.

Alors on peut considérer des demi-faces et faces (à droite) au lieu des idéaux (à gauche) demi-premiers ou premiers. Si $\mathrm{S}_1, \mathrm{S}_2, \ldots, \mathrm{S}_n$ sont des demi-groupes, on notera par $\prod_{i=1}^{n} \mathrm{S}_i$ le produit cartésien des demi-groupes

$S_1, S_2, \ldots, S_n$ avec la multiplication par composantes. Soient d'abord S et T des demi-groupes et soit $S \times T$ leur produit cartésien.

PROPOSITION 3. — *Si* A *et* B *sont des demi-faces ou faces (à droite) de* S *et* T *respectivement, alors dans* $S \times T$, $C = A \times B$ *l'est aussi.*

THÉORÈME 1 ([2]). — *Si* C *est une (demi-)face de* $S \times T$, *alors* $C = A \times B$ *pour certaines (demi-)faces* A *et* B *de* S *et* T, *respectivement.*

Soit d'abord C une demi-face de $S \times T$ et soit A et B les projections de C dans S et T, respectivement. Si $(x, u) \in A \times B$, on a

$$(x, v),\ (y, u) \in C, \qquad y \in S, \quad v \in T,$$

d'où

$$(x, v)\ (a, b)\ (y, u) \in C, \qquad (a, b) \in S \times T.$$

Par conséquent, $(y, u)\ (c, d)\ (xay, vbu) \in C$, $(c, d) \in S \times T$, d'où

$$(ycxay, udvbu)\ (z, w)\ (x, v) \in C, \qquad (z, w) \in S \times T \quad \text{pour la même raison.}$$

Enfin

$$(yc, udvb)\ (x, u)\ (ayzx, wv) = (ycxayzx, udvbuwv) \in C$$

entraîne $(x, u) \in C$, c'est-à-dire $C = A \times B$.

Si $x, y \in A$, alors (x, u), $(y, u) \in C$, $u \in T$. Par suite,

$$(x, u)\ (a, b)\ (y, u) \in C, \quad (a, b) \in S \times T, \qquad \text{d'où} \qquad xay \in A.$$

Si $xy \in A$, alors $(xy, u) \in A$, $u \in T$, et l'on a

$$(xy, u)\ (c, d)\ (xy, u) \in C, \qquad (c, d) \in S \times T.$$

Mais alors $(x, u)\ (ycx, d)\ (y, u) \in C$ entraîne que (x, u), $(y, u) \in C$, c'est-à-dire que $x, y \in A$. Par conséquent, A est une demi-face de S; de même B est une demi-face de T.

Évidemment, toute face est une demi-face. Alors si C est une face de $S \times T$, on a $C = A \times B$ avec les notations de ci-dessus. Le fait que C est un demi-groupe entraîne que A et B sont des faces de S et T, respectivement.

THÉORÈME 2. — *Si* S *ou* T *est central à droite* ([3]) *et* C *est une demi-face à droite de* $S \times T$, *alors* $C = A \times B$ *pour certaines demi-faces à droite* A *et* B *de* S *et* T, *respectivement.*

Soit, par exemple, T central à droite. Avec les notations de la démonstration du théorème 1, on obtient, comme là,

$$(ycxayz, udvb)\ (x, uwv) = (ycxayzx, udvbuwv) \in C,$$

d'où

$$(x, ut) \in C, \qquad \text{où} \quad t = wv.$$

On a $ut = su$, $s \in T$ et, par suite, $(x, su) \in C$. Puisque $(x, v) \in C$, on a

$$(x, v)\ (p, q)\ (x, su) \in C, \qquad (p, q) \in S \times T,$$

et alors

$$(xp, vqs)\ (x, u) = (xpx, vqsu) \in C,$$

d'où $(x, u) \in C$. Par conséquent, $C = A \times B$. On voit facilement que A et B sont des demi-faces à droite.

DÉFINITION 2. — Nous disons qu'un demi-groupe D est *faiblement commutatif (f. c) à gauche (à droite)* si pour tout $x, y \in D$,

$$(xy)^k = ax \quad ((xy)^k = yb)$$

pour un certain entier $k \geq 1$ et un certain $a \in D$ $(b \in D)$; D est f. c. si les deux conditions sont satisfaites.

THÉORÈME 3. — *Si S ou T est f. c. à gauche et C est une face à droite de $S \times T$, alors $C = A \times B$ pour certaines faces A et B de S et T, respectivement.*

Soit, par exemple, T f. c. à gauche. Avec les notations de la démonstration du théorème 2, on obtient, comme là, $(x, ut) \in C$ parce que toute face est une demi-face. On a $(ut)^k = ru$, k entier naturel, $r \in T$ et, par suite,

$$(x^k, ru) = (x^k, (ut)^k) = (x, ut)^k \in C,$$

d'où

$$(x^k, vr)(x, u) = (x, v)(x^k, ru) \in C,$$

et, par conséquent, $(x, u) \in C$. C'est-à-dire $C = A \times B$. On voit facilement que A et B sont des faces à droite.

Chacun des théorèmes précédents et la proposition 3 se généralisent immédiatement au cas du produit cartésien d'un nombre fini quelconque de demi-groupes. Nous obtenons les théorèmes suivants :

THÉORÈME 4. — *Un complexe C de $\prod_{i=1}^{n} S_i$ est une (demi-)face de $\prod_{i=1}^{n} S_i$ si et seulement si, $C = \prod_{i=1}^{n} A_i$ pour certaines (demi-)faces A_i de S_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$.*

THÉORÈME 5. — *Soient $n - 1$ demi-groupes centraux à droite (f. c. à gauche). Alors un complexe C de $\prod_{i=1}^{n} S_i$ est une demi-face à droite (face à droite) de $\prod_{i=1}^{n} S_i$ si et seulement si $C = \prod_{i=1}^{n} A_i$ pour certaines demi-faces à droite (face à droite) A_i de S_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$.*

THÉORÈME 6. — *Supposons que les demi-groupes $S_1, S_2, \ldots, S_n$ satisfassent à l'une des conditions suivantes :*

a. $n - 1$ demi-groupes sont centraux (f. c.);

b. $n - 2$ demi-groupes sont centraux (f. c.) et l'un des demi-groupes qui restent est central à droite (f. c. à droite) et l'autre est central à gauche (f. c. à gauche).

Alors un complexe C *de* $\prod_{i=1}^{n} S_i$ *est une demi-face à droite (face à droite) de* $\prod_{i=1}^{n} S_i$ *si et seulement si* $C = \prod_{i=1}^{n} A_i$ *pour certaines demi-faces à droite (faces à droite)* A_i *de* S_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$. *Le théorème reste valable si l'on remplace droite par gauche.*

En vertu de la proposition 2, le théorème 4 caractérise tous les idéaux demi-premiers et tous les idéaux premiers du produit cartésien d'un nombre fini de demi-groupes (*voir* aussi la proposition 1). Les théorèmes 5 et 6 donnent de telles caractérisations pour les idéaux d'un côté qui sont soit demi-premiers, soit premiers, pour certaines classes de demi-groupes.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) W. W. COMFORT, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 11, 1960, p. 227-233.

(2) Cas des idéaux premiers : M. PETRICH, *Tchek. J. Math.*, 12, (87), 1962, p. 150-152, avec une démonstration différente.

(3) P. DUBREIL, *Mém. Acad. Sc. Inst. France*, (2), 63, nº 3, 1941, p. 1-52.

TOPOLOGIE. — *Une propriété topologique des q-paires de Runge.* Note (*) de M. **Giuliano Sorani**, présentée par M. Jean Leray.

Extension aux variétés q-complètes de la notion de paire de Runge ([1]) et établissement d'un théorème d'annulation de l'homologie des q-paires de Runge ([2]).

1. Une variété complexe X, à base dénombrable, de dimension complexe n, est dite q-complète s'il existe une fonction différentiable à valeurs réelles φ, fortement q-plurisousharmonique ([3]) sur X, telle que les ensembles $B_c = \{x \in X \mid \varphi(x) < c, c \in \mathbf{R}\}$ soient relativement compacts dans X.

Soient X et $Y \subset X$ deux variétés q-complètes, $Z^{k,q-1}(X)$, $Z^{k,q-1}(Y)$ les espaces (de Fréchet) des formes différentielles C^∞, de type $(k, q-1)$, $\bar\partial$-fermées sur X, Y.

Définition. — *On dit que* (X, Y) *est une q-paire de Runge si l'image de l'homomorphisme de restriction*

$$Z^{k,q-1}(X) \rightarrow Z^{k,q-1}(Y)$$

est dense dans cet espace pour $0 \leq k \leq n$.

2. Théorème 1. — *Si* (X, Y) *est une q-paire de Runge, alors*

$$H_i(X \bmod Y, \mathbf{Z}) = 0 \qquad \textit{pour} \quad i > n + q - 1.$$

Ce théorème se démontre en prouvant d'abord le :

Théorème 2. — *Soit* X *une variété q-complète. Toute forme différentielle* C^∞ *sur* X, *de degré* $n+q-1$, *d-fermée est cohomologue à une forme de type* $(n, q-1)$, $\bar\partial$*-fermée.*

Ceci découle du fait que $H^r(X, \Omega^k) = 0$ pour $r \geq q$, $0 \leq k \leq n$, Ω^k étant le faisceau des germes de formes différentielles, à valeurs complexes, de degré k, holomorphes sur X ([3]).

Comme $Y \subset X$, on a la suite exacte

$$\ldots \rightarrow H_i(Y, \mathbf{Z}) \rightarrow H_i(X, \mathbf{Z}) \rightarrow H_i(X \bmod Y, \mathbf{Z}) \rightarrow \ldots;$$

compte tenu du fait que, si V est une variété q-complète, on a $H_i(V, \mathbf{Z}) = 0$ pour $i > n + q - 1$ ([4]), on voit qu'il suffit de démontrer que

$$H_{n+q}(X \bmod Y, \mathbf{Z}) = 0.$$

On démontre d'abord que $H_{n+q}(X \bmod Y, \mathbf{C}) = 0$. Ceci résulte du :

Lemme 1. — *L'application*

$$H_{n+q-1}(Y, \mathbf{C}) \rightarrow H_{n+q-1}(X, \mathbf{C})$$

est injective.

Ceci découle de l'hypothèse que (X, Y) est une q-paire de Runge et du fait que $H_k(X, \mathbf{C})$ est isomorphe au dual topologique de $H^k(X, \mathbf{C})$ (espace

de Fréchet si on l'envisage comme quotient de l'espace des formes fermées par le sous-espace des formes exactes).

Donc H_{n+q} (X mod Y, **Z**) est un groupe de torsion qui est isomorphe à un sous-groupe de H_{n+q-1} (Y, **Z**); comme H_{n+q-1} (Y, **Z**) est sans torsion ([4]), H_{n+q} (X mod Y, **Z**) = 0, ce qui démontre le théorème 1.

3. THÉORÈME 3. — (X, Y) *est une paire de Runge si et seulement si* (X, Y) *est une* 1-*paire de Runge.*

La preuve de ce théorème résulte du :

LEMME 2. — *Soient* X *et* $Y \subset X$ *des variétés de Stein, et soit* $\mathcal{F}$ *un faisceau analytique cohérent sur* X. *Si l'image de l'homomorphisme*

$$\rho: \quad \Gamma(X, \mathcal{O}) \to \Gamma(Y, \mathcal{O})$$

est dense dans $\Gamma(Y, \mathcal{O})$, *alors l'image de l'homomorphisme*

$$\rho': \quad \Gamma(X, \mathcal{F}) \to \Gamma(Y, \mathcal{F})$$

est dense dans $\Gamma(Y, \mathcal{F})$ ([5]).

Ceci dérive des théorèmes A et B de Cartan-Serre ([6]).

4. L'existence de *q*-paires de Runge, pour $q \geqq 2$, résulte du :

THÉORÈME 4. — *Soit* X *une variété q-complète par rapport à une fonction* C^∞, φ *fortement q-plurisousharmonique sur* X. *Les paires* (X, B_c) *sont des q-paires de Runge.*

La preuve de ce théorème découle de la proposition 11 de ([3]) en remplaçant le faisceau $\mathcal{O}$ par le faisceau Ω^k, et d'une proposition analogue à la proposition 19 de ([3]) qu'on démontre en remplaçant les cocycles de Čech par les formes différentielles fermées.

(*) Séance du 29 avril 1963.

([1]) Soit X un espace complexe, $Y \subset X$ ouvert. Soit $\mathcal{H}(X)$ [$\mathcal{H}(Y)$] l'espace des fonctions holomorphes sur X [Y] muni de la topologie de la convergence compacte. On dit que (X, Y) est une paire de Runge si l'image de l'homomorphisme de restriction $\mathcal{H}(X) \to \mathcal{H}(Y)$ est dense dans $\mathcal{H}(Y)$.

([2]) Les démonstrations seront publiées intégralement dans un article : *Homologie des q-paires de Runge,* à paraître aux *Annali della Scuola Norm. Sup. di Pisa.*

([3]) A. ANDREOTTI et H. GRAUERT, *Bull. Soc. Math. France,* 90, 1962, p. 193-259.

([4]) G. SORANI, *Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa,* 16, 1962, p. 299-304.

([5]) On a $\Gamma(X, \mathcal{O}) = \mathcal{H}(X)$, $\Gamma(Y, \mathcal{O}) = \mathcal{H}(Y)$ et, si $\mathcal{F} = \Omega^k$, $\Gamma(X, \Omega^k) = Z^{k,0}(X)$, $\Gamma(Y, \Omega^k) = Z^{k,0}(Y)$; ces espaces sont munis de façon naturelle d'une structure d'espace de Fréchet.

([6]) H. CARTAN, *Séminaire E. N. S.,* 1951-1952.

(*Istituto di Matematica, Università di Roma, Italie.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Remarques sur l'application de la méthode de Galerkin aux problèmes aux limites elliptiques variationnels, linéaires.* Note (*) de M. **Jean-Claude Miellou**, présentée par M. Jean Leray.

Établissement d'un résultat de convergence forte de la méthode de Galerkin, ainsi que de diverses majorations (M-1), (M-2), (M-3), (M-4) de l'erreur dans l'emploi de cette méthode.

Notations.— Soit un ouvert Ω de R_n de frontière Γ variété une fois continuement différentiable par morceaux, de dimension $n-1$; Ω est d'un seul côté de Γ. (Pour simplifier, nous nous restreignons au corps des réels.)

Le produit scalaire dans $L_2(\Omega)$ sera noté :

$$(f, g) = \int_{\Omega} fg\, dx_1 \wedge \ldots \wedge dx_n,$$

la norme associée étant $|f| = +\sqrt{(f, f)}$.

Soit $H^m(\Omega)$ l'espace de Sobolev d'ordre m sur Ω; le produit scalaire dans $H^m(\Omega)$ sera noté $((u, v))$ et la norme associée $\| u \| = +\sqrt{((u, u))}$, $\mathcal{D}(\Omega)$ étant l'ensemble des fonctions indéfiniment différentiables, et à support compact sur Ω; $H_0^m(\Omega)$ est l'adhérence de $\mathcal{D}(\Omega)$ dans $H^m(\Omega)$.

Soit V une partie fermée de $H^m(\Omega)$, V étant muni de la topologie induite par $H^m(\Omega)$; avec

$$H_0^m(\Omega) \subset V \subset H^m(\Omega),$$

$V \subset L_2(\Omega)$ algébriquement et topologiquement,

$$(1) \qquad \exists\, k \in R^+, \qquad k \| v \| \geq | v |, \quad \forall\, v \in V.$$

Le problème variationnel elliptique linéaire. — On considère sur V la forme bilinéaire $a(u, v)$ vérifiant

$$(2) \qquad a(u, v) \leq c_1 \| u \| . \| v \|, \quad \forall\, u, v \in V \quad \text{(bicontinuité)}, \qquad c_1 \in R^+;$$

$$(3) \qquad a(v, v) \geq \alpha \| v \|^2, \qquad \forall\, v \in V \quad \text{(ellipticité)}, \qquad \alpha \in R^+.$$

Soit $f \in L^2(\Omega)$; on sait [(1), (2)] qu'il existe $u \in V$ unique tel que

$$(4) \qquad a(u, v) = (f, v), \quad \forall\, v \in V.$$

La méthode de Galerkin. — On considère une base $\{ W_1, W_2, \ldots, W_n, \ldots \}$ de V.

Soit V_n le sous-espace engendré par $\{ W_1, W_2, \ldots, W_n \}$.

Il existe $u_n \in V_n$ unique tel que

$$(4') \qquad a(u_n, v) = (f, v), \quad \forall\, v \in V_n.$$

Convergence de la méthode de Galerkin. — Posons

$$\mathfrak{N}(v) = +\sqrt{a(v, v)}, \quad \forall\, v \in V,$$

$\mathfrak{N}(v)$ est la norme associée au produit scalaire sur V

$$s(u, v) = \frac{a(u, v) + a(v, u)}{2}.$$

$\mathfrak{N}(v)$ est une norme équivalente à $\| v \|$, d'après (2) et (3),

$$\sqrt{(\alpha)}\, \| v \| \leq \mathfrak{N}(v) \leq \sqrt{c_1}\, \| v \|.$$

En utilisant la norme $\mathfrak{N}(v)$, on obtient le résultat suivant :

Théorème. — *Les inégalités* (2) *et* (3) *étant vérifiées, la solution* u_n *de la méthode de Galerkin de rang n converge vers u dans* V *fort quand* $n \to \infty$.

Pour certains procédés de calculs de u_n, *voir* [(3), (1)].

Majorations de l'erreur. — 1° On associe à la forme bilinéaire $a(u, v)$ vérifiant (2) et (3) un opérateur non borné A de domaine D (A) dense dans V.

On a

$$\forall u \in D(A), \qquad a(u, v) = (Au, v), \quad \forall v \in V,$$

A est un isomorphisme (1) de D (A) sur $L^2(\Omega)$.

Faisons la restriction de prendre les $W_i \in D(A)$

$$a(u_n, v) = (A u_n, v), \quad \forall v \in V$$

par combinaison linéaire avec (4) et en prenant $v = u - u_n$,

$$a(u - u_n, u - u_n) = (f - A u_n, u - u_n).$$

D'où, en utilisant l'inégalité de Schwartz, (1) et (3), on obtient

$$(\text{M-1}) \qquad | u - u_n \| \leq \frac{k}{\alpha} | f - A u_n |.$$

Remarque. — Le choix d'une base $\{ W_i \}$ de D (A) impose aux W_i, d'une part des conditions de différentiabilité supplémentaires au fait d'appartenir à V, d'autre part de vérifier les conditions aux limites du problème (ce dernier point est effectivement une restriction pour le problème de Neumann et le problème mêlé dans le cas des opérateurs du second ordre).

2° *Majorations de l'erreur dans le cas d'une base* $\{ W_i \}$ *quelconque de* V :

a. D'après la bicontinuité de $a(u, v)$,

$$\forall u, v \in V, \quad a(u, v) = ((\mathcal{A} u, v)),$$

$\mathcal{A}$, opérateur linéaire borné inversible de V dans V [(1), (2)].

La fonctionnelle $v \to (f, v)$ est continue sur $L^2(\Omega)$, donc sur V; donc

$$(f, v) = ((Jf, v)), \quad \forall v \in V,$$

J, opérateur linéaire borné de $L^2(\Omega)$ dans V. Et (4) s'écrit

$$(4^*) \qquad \mathcal{A} u = Jf.$$

D'après (4) et (4'), avec $v = u - u_n$,

$$\mathcal{N}^2(u - u_n) = ((Jf - \mathfrak{A} u_n, u - u_n));$$

par l'inégalité de Schwartz et l'équivalence topologique de $\mathcal{N}(v)$ et de $\| v \|$,

$$\| u - u_n \| \leq \frac{1}{\alpha} \| Jf - \mathfrak{A} u_n \|,$$

$\mathfrak{A}$ est un opérateur borné de V dans V

$$\| \mathfrak{A} v \| \leq c_1 \| v \|, \quad \forall v \in V,$$
$$\| Jf - \mathfrak{A} u_n \|^2 = \| Jf \|^2 + \| \mathfrak{A} u_n \|^2 - 2((\mathfrak{A} u_n, Jf)),$$
$$((\mathfrak{A} u_n, Jf)) = a(u_n, Jf),$$

d'où

$$(\text{M-2}) \quad \| u - u_n \| \leq \frac{1}{\alpha} \sqrt{\| Jf \|^2 + C_1^2 \| u_n \|^2 - 2a(u_n, Jf)}.$$

Dans la mesure où il est possible de calculer Jf avec précision, l'inégalité (M-2) permet de borner l'erreur de la méthode de Galerkin.

Trouver Jf, c'est résoudre un problème symétrique.

b. Cas particuliers des problèmes symétriques. On a alors

$$(5) \qquad \mathcal{N}^2(u - u_n) = \mathcal{N}^2(u) - \mathcal{N}^2(u_n) = \mathcal{N}^2(u) - (f, u_n).$$

En faisant $v = u$ dans (4) et en utilisant l'inégalité de Schwartz et l'inclusion topologique de $L^2(\Omega)$ dans V, on obtient

$$\mathcal{N}(u) \leq \frac{k}{\sqrt{\alpha}} | f |$$

et, d'après l'équivalence topologique de v et $\mathcal{N}(v)$, on a

$$(\text{M-3}) \quad \| u - u_n \| \leq \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\frac{k^2}{\alpha} | f |^2 - (f, u_n)}.$$

On montre aussi que $\forall \eta \in R^+$, $\exists p$, $p \in N$ tel que

$$(\text{M-4}) \quad \forall n > p \ \| u - u_n \| \leq \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\frac{k^2}{\alpha} [| u_n | + 2\eta | f |]^2 - | u_n |^2}.$$

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) J.-L. Lions, *Équations différentielles opérationnelles et problèmes aux limites*, Springer-Verlag, p. 9-13 et 212-215.

(2) P. D. Lax et A. N. Milgram, *Ann. Math. Studies*, n° 33, 1954, p. 167-189.

(3) N. Gastinel et J.-C. Miellou, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 359.

(4) J.-C. Miellou, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1438.

(*Service de Mathématiques appliquées de l'Université de Grenoble.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Convergence uniforme presque sûre de séries de fonctions aléatoires normales presque sûrement continues. Application à l'étude de la fonction du mouvement brownien de Wiener-Lévy.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Nous avons prouvé (1) que si $\{x_n(t, \omega)\}$ désigne une suite de fonctions aléatoires indépendantes, p. s. (2) continues sur $[a, b]$, d'e. m. nulles, telles que $\| x_n(t, \omega) \| \in L(\Omega)$ pour tout n, alors la condition

$$\lim_{n,k \to \infty} E \left\| \sum_{j=n+1}^{n+k} x_j(t, \omega) \right\| = 0 \Rightarrow \sum_{1}^{\infty} x_j(t, \omega) \tag{1}$$

converge uniformément p. s.

Nous posons $S_n(t, \omega) = \sum_{j=1}^{n} x_j(t, \omega)$ et n'envisageons que le cas de fonctions aléatoires normales, appartenant p. s. à $C_0[0, 1]$, les résultats obtenus s'étendant facilement à $C[a, b]$; renforçant les conditions énoncées dans une Note précédente (3), nous nous proposons de donner des conditions suffisantes pour que (1) soit vérifiée.

2. Soit $\{x_n(t, \omega)\}$ une suite de fonctions aléatoires normales, indépendantes, d'e. m. nulles, appartenant p. s. à $C_0[0, 1]$ et $\{\Gamma_n(t, s)\}$ la suite de leurs covariances. *Nous supposons que la série* $\sum_{n=1}^{+\infty} \Gamma_n(t, t)$ *converge pour tout* t et désignons par $\Gamma(t, s)$ la somme de la série des covariances dont la convergence pour tous t et s est immédiate.

Définissant $\gamma(t + h, t)$ comme dans [A]-(1), il vient :

Théorème 1. — *Si* $\Gamma(t, s)$ *vérifie la condition*

$$\gamma(t + h, t) \leqq \varphi(|h|), \tag{2}$$

où $\varphi(|h|)$ *est une fonction* $\geqq 0$, *non décroissante, telle que*

$$\sum_{q=1}^{+\infty} q^{\frac{r}{2}} [\varphi(2^{-(q-1)^r})]^{\frac{1-\varepsilon}{2}} < +\infty \quad (r \geqq 1;\ 0 < \varepsilon < 1), \tag{3}$$

alors :

(*a*) $\sum_{n=1}^{+\infty} \Gamma_n(t, t) < +\infty$ *uniformément en* t;

(*b*) *la série* $\sum_{n=1}^{+\infty} x_n(t, \omega)$ *converge uniformément p. s.*

Le théorème sera notamment vérifié si

$$\varphi(|h|) = A\left[1 + \left|\log|h|\right|\right]^{-1-\varepsilon'} \quad (\varepsilon' > 0) \qquad \text{ou} \qquad A|h|^{2\alpha} \quad (0 < \alpha \leqq 1).$$

Remarquons d'abord que (2) et (3) impliquent la continuité de $\Gamma(t, s)$ sur $[0, 1]\times[0, 1]$, donc la continuité sur $[0, 1]$ de $\Gamma(t, t)$ limite d'une suite croissante de fonctions continues; d'où (*a*) découle immédiatement du lemme de Dini. En vertu des propriétés des covariances, il en résulte également la convergence uniforme en t et s des séries

$$\sum_{n=1}^{+\infty}\Gamma_n(t, s) \quad \text{et} \quad \sum_{n=1}^{+\infty}\gamma_n(t, s)$$

[où $\gamma_n(t, s)$ joue vis-à-vis de $\Gamma_n(t, s)$ le même rôle que $\gamma(t, s)$ vis-à-vis de $\Gamma(t, s)$].

Posant

$$\gamma_{n,k}(t+h, t) = \sum_{j=n+1}^{n+k} \gamma_j(t+h, t)$$

et remplaçant dans [A]-(8) respectivement $\sigma_q^{(r)}$ et $\gamma(t, s)$ par $\sigma_{q,n,k}^{(r)}$ et $\gamma_{n,k}(t, s)$, on a

$$(4) \qquad \sigma_{q,n,k}^{(r)} \leq \sup\left(\| \gamma_{n,k}(t, s)\|^{\frac{1}{2}}, \sigma_q^{(r)}\right),$$

$\sigma_q^{(r)}$ restant défini par [A]-(8).

$\gamma_{n,k}(t+h, t)$ majorée par $\gamma(t+h, t)$ vérifie aussi la condition (3), donc la condition [A]-(6). Il résulte donc de [A]-(7) et de l'inégalité (4) ci-dessus que

$$(5) \qquad \mathrm{E}\,\| \mathrm{S}_{n+k}(t, \omega) - \mathrm{S}_n(t, \omega)\| \leq \mathrm{C}\,\| \gamma_{n,k}(t, s)\|^{\frac{\varepsilon}{2}} \sum_{q=1}^{+\infty} q^{\frac{r}{2}}(\sigma_q^{(r)})^{1-\varepsilon}.$$

Dès lors, (3) et la convergence uniforme de la série $\sum_{n=1}^{+\infty}\gamma_n(t, s)$ impliquent la condition (1).

3. Soit $\Gamma(t, s)$ une covariance continue sur $[0, 1]\times[0, 1]$. Il résulte du théorème de Mercer ([4]) que

$$\Gamma(t, s) = \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda_n \varphi_n(t)\, \varphi_n(s)$$

uniformément en t et s [λ_n et $\varphi_n(t)$ désignant les valeurs propres et fonctions propres orthonormées de $\Gamma(t, s)$]. Soit $\xi_n(\omega)$ une suite de v. a. n. i. réduites, considérons la série aléatoire

$$(6) \qquad x(t, \omega) = \sum_{n=1}^{+\infty} \sqrt{\lambda_n}\, \varphi_n(t)\, \xi_n(\omega).$$

Cette série a été introduite par Kac et Siegert ([5]) dans le cas d'une corrélation et par M. Loève ([6]) dans le cas général. Ces auteurs ont prouvé la convergence p. s. de (6) pour un t fixé; M. J. Kampé de Fériet ([7]) a précisé

ce résultat en montrant que p. s. la série converge presque partout. Nous déduisons du théorème 1 :

THÉORÈME 2. — *Si* $\Gamma(t, s)$ *vérifie* (2) *et* (3), *la série* (6) *converge uniformément p. s.*

4. Appliquons ce qui précède à la fonction de Wiener-Lévy : la version réelle de cette fonction est donnée par [8]

$$x(t, \omega) = \frac{t}{2\pi}\xi_0 + x_1(t, \omega),$$

où

$$x_1(t, \omega) = \sum_{n=1}^{+\infty}[(\cos nt - 1)\xi_n(\omega) + \sin nt\,\eta_n(\omega)]\frac{1}{n\sqrt{\pi}};$$

pour n fixé $\xi_n(\omega)$ et $\eta_n(\omega)$ sont des v. a. n. i. réduites et si n varie de un à l'infini, la suite des couples $[\xi_n(\omega), \eta_n(\omega)]$ est formée d'éléments aléatoires indépendants.

La covariance de $x_1(t, \omega)$ étant donnée par

$$\Gamma(t, s) = \frac{s(2\pi - t)}{2\pi} \qquad (0 \leqq s \leqq t \leqq 2\pi),$$

on vérifie facilement que $\gamma(t+h, t) \leqq C|h|$; il résulte donc du théorème 1 que la série définissant $x_1(t, \omega)$ converge uniformément p. s. Remarquons que N. Wiener [9] n'avait établi que la convergence uniforme p. s. de la sous-suite de sommes partielles $S_m(t, \omega)$ (où $m = 2^n$), la limite de cette sous-suite définissant pour lui la fonction $x_1(t, \omega)$.

M. J. Kampé de Fériet [7] a utilisé le développement de Mercer de la covariance de $x(t, \omega) - (t/\pi)\,x(\pi, \omega)$ pour donner une autre définition de la fonction de Wiener sur $[0, \pi]$.

En remarquant [10] que la covariance $\Gamma(t, s)$ s'exprime par

$$\Gamma(t, s) = \frac{2}{\pi}\sum_{1}^{\infty}\frac{\sin nt \sin ns}{n^2} = \frac{t}{\pi}(\pi - s) \qquad \text{pour} \quad 0 \leqq t \leqq s \leqq \pi,$$

on est amené à définir $x(t, \omega) - (t/\pi)\,x(\pi, \omega)$ par la série aléatoire

$$\sum_{n=1}^{\infty}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\sin nt}{n}\xi_n(\omega),$$

où les $\xi_n(\omega)$ sont des v. a. n. i. réduites.

On vérifie ici encore aisément la convergence uniforme p. s. de ce développement.

5. Ce dernier résultat se généralise facilement de la manière suivante :

THÉORÈME 3. — *Soit* λ_n *une suite de nombres* $\geqq 0$, *tels que*

$$\sum_{n=1}^{+\infty} n^{2\beta}\lambda_n < +\infty \quad \text{pour un } \beta > 0.$$

Alors, si $\xi_n(\omega)$ *désigne une suite de v. a. n. i. réduites, la série*

$$\sum_{n=1}^{+\infty} \sqrt{\lambda_n} \sin n\pi t\, \xi_n(\omega)$$

vérifie le théorème 2; *sa somme* $x(t, \omega)$ *est une fonction p. s. lipschitzienne d'ordre* $\beta' < \inf(1, \beta)$ *sur* $[0, 1]$.

On prouve, en effet, aisément que sa covariance est telle que

$$\gamma(t+h, t) < C|h|^{2\alpha}, \qquad \text{où} \quad \alpha = \inf(1, \beta).$$

Le caractère lipschitzien p. s. en résulte (11).

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) J. DELPORTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1914.

(2) Nous renvoyons à notre Note : *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3115 pour les abréviations utilisées.

(3) J. DELPORTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3816. Nous désignons cette Note par [A].

(4) J. MERCER, *Phil. Trans.*, 209 A, 1909, p. 415.

(5) M. KAC et A. J. P. SIEGERT, *Ann. Inst. Math. Stat.*, 18, 1947, p. 438-442.

(6) M. LOÈVE, in *Probability Theory*, Van Nostrand, New-York, 1955, p. 478.

(7) J. KAMPÉ DE FÉRIET, *Représentation d'un champ vectoriel ayant une matrice de covariante donnée, Séminaire Darmois*, Institut Henri Poincaré, 20 janvier 1956, p. 1-22.

(8) P. LÉVY, *Mém. Sc. Math.*, 1954, p. 69.

(9) R. C. PALEY et N. WIENER, *Amer. Math. Soc.*, 1934, p. 146-150.

(10) A. C. ZAANEN, *Linear Analysis*, North Holland Publishing Co, Amsterdam, 1960, p. 544.

(11) J. DELPORTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2765.

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur la méthode stroboscopique.*

Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette Note se rapporte à l'interprétation de résultats obtenus par la méthode stroboscopique dans les problèmes physiques. Comme la méthode en question a été exposée précédemment ([1]), il suffit de se rappeler seulement de son principe, à savoir : étant donné une équation différentielle (é. d.) presque linéaire du second ordre, il est quelquefois commode d'étudier la configuration de la solution périodique ainsi que sa stabilité grâce à son « image stroboscopique ». La relation entre l'é. d. primitive (le plan de phase ψ) et son image (plan φ) est régie par le critère suivant : à un point singulier (stable ou instable) dans le plan (φ) correspond une trajectoire fermée (stable ou instable) dans le plan (ψ). Dans la suite une pareille trajectoire sera nommée « cycle ».

Le problème se décompose en deux étapes : 1° passer du plan (ψ) au plan (φ) et 2° retourner de (φ) à (ψ) pour interpréter les résultats dans ce dernier plan. S'il n'y a qu'un seul point singulier dans (φ), il n'y a pas de difficulté dans cette interprétation mais quand il y a plus d'un seul point singulier, quelques difficultés apparaissent et c'est précisément le point que nous voulons éclaircir dans cette Note.

Prenons comme exemple l'é. d. de la forme

$$\ddot{x} + e(x^2 - 1)\dot{x} + [1 + (a - cx^2)\cos 2t]x = 0, \tag{A}$$

où a, c et e sont des petites constantes positives; cette équation a été déjà étudiée précédemment ([2]); son image stroboscopique est

$$\text{(B)} \quad \begin{cases} \dfrac{d\rho}{d\tau} = \rho\left[\dfrac{1}{2}(\mathrm{A}\sin 2\varphi - 2\mathrm{E}) + \dfrac{1}{4}\rho(\mathrm{E} - \mathrm{C}\sin 2\varphi)\right] = \mathrm{R}(\rho, \varphi), \\ \dfrac{d\varphi}{d\tau} = \dfrac{1}{2}(\mathrm{A} - \mathrm{C}\rho)\cos 2\varphi = \Phi(\rho, \varphi). \end{cases}$$

La signification de ces symboles est la même comme dans une des Notes précédentes ([3]). Ce système a deux points singuliers :

$$\text{(C)} \quad \rho_1^* = \frac{2(\mathrm{A} - 2\mathrm{E})}{\mathrm{C} - \mathrm{E}}, \quad \sin 2\varphi_1^* = +1; \quad \rho_2^* = \frac{2(\mathrm{A} + 2\mathrm{E})}{\mathrm{C} + \mathrm{E}}, \quad \sin 2\varphi_2^* = -1,$$

où les astérisques indiquent les valeurs stationnaires.

Selon le critère ci-dessus, à ces deux points singuliers (plan φ) correspondent deux cycles se réduisant dans la première approximation à deux cercles de rayons ρ_1^* et ρ_2^*.

Ce problème n'est pas encore défini du point de vue physique car dans le plan (ψ) il faut se conformer aux configurations topologiques possibles qui sont ici, soit ISI, soit SIS [*voir* ([3])].

Considérons, par exemple, ISI qui veut dire : l'état de repos instable (première lettre I) est entouré d'un cycle stable qui, à son tour, est entouré d'un cycle instable. Pour l'état de repos ($\rho \cong 0$) la première é. d. (B) s'écrit

$$\left(\frac{d\rho}{d\tau}\right)_{\rho\cong 0} = \frac{1}{2}(A\sin 2\varphi - 2E)$$

et l'on voit que le deuxième cycle est à rejeter à cause de $\sin 2\varphi_2^* = -1$ puisque l'état de repos doit être instable. On montre aisément (nous omettons ici un petit calcul intermédiaire) que la condition de l'instabilité du point de repos est

$$\text{(I)} \qquad A > 2E.$$

On voit ainsi que la seule configuration possible est IS et non ISI puisque le cycle ρ_2^* est éliminé. Il ne reste que le cycle ρ_1^* et, compte tenu de ce que $\rho_1^* = r_1^{*2} > 0$ ainsi que de (I), on obtient la deuxième condition

$$\text{(II)} \qquad C > E.$$

Les conditions (I) et (II) définissent une certaine région G_1 dans l'espace (A, C, E) de paramètres. Il reste à vérifier que le cycle est stable, ce qu'on fait à l'aide de l'équation caractéristique

$$\text{(D)} \qquad S^2 - (R_\rho + \Phi_\varphi)S + (R_\rho\Phi_\varphi - R_\varphi\Phi_\rho) = 0,$$

où R_ρ, R_φ, Φ_ρ et Φ_φ sont les dérivées partielles de $R(\rho, \varphi)$ et $\Phi(\rho, \varphi)$ au point singulier en question. Ici $R_\varphi = \Phi_\rho = 0$ et pour la stabilité, il faut montrer que R_ρ et Φ_φ sont négatifs. Dans ce cas particulier, on trouve qu'effectivement $R_\rho < 0$ et $\Phi_\varphi < 0$, ce qui prouve que la configuration IS est réalisable physiquement pourvu que le point paramétrique se trouve dans la région G_1.

Nous avons choisi un cas particulièrement simple mais le procédé reste valable pour les cas plus compliqués. Supposons que les deux cycles ρ_1^* et ρ_2^* soient possibles et que $\rho_1^* < \rho_2^*$. On procède d'abord avec l'étude de la configuration simple, par exemple IS comme nous venons de le faire, ce qui donne l'ensemble K_1 de conditions à remplir. Puis on essaie d'ajouter le deuxième cycle ρ_2^* avec l'ensemble K_2 de ses conditions ($\rho_2^* > \rho_1^*$, $\rho_2^* > 0$, ρ_2^* instable). Si les deux ensembles K_1 et K_2 ont une partie commune K', alors la configuration ISI est réalisable dans K', sinon seulement la configuration simple IS peut être réalisée et non ISI.

En résumé : les configurations simples sont plus probables à réaliser que les configurations compliquées et, dès lors, quelques points singuliers (du plan φ) peuvent ne pas avoir de signification physique.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2179; *Cahier de Physique*, n° 113, juillet 1960, p. 257.

(2) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3103.

(3) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1508.

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur la mise en équations des écoulements tridimensionnels stationnaires linéarisés.* Note (*) de M. **Nguyen-Ngoc-Tran**, présentée par M. Henri Villat.

1. On considère des écoulements tridimensionnels, stationnaires, isentropiques, linéarisés d'un fluide parfait, compressible, parfaitement conducteur, autour d'ailes aplaties sur un plan, pris pour plan Ox_1x_3. L'espace est repéré par un système d'axes $Ox_1x_2x_3$ lié à l'aile. On se limite au cas $\vec{U}_\infty = \vec{x}_3$, $\vec{B}_\infty = B_\infty \vec{e}$, où $\vec{e}$ désigne un vecteur unitaire, contenu dans le plan Ox_1x_3, et défini par $(O\vec{x}_3, O\vec{e}) = \varphi$; $0 \leqq \varphi \leqq \pi/2$.

L'inclinaison de l'aile sur Ox_1x_3 crée des perturbations au sein de la configuration uniforme, supposées infiniment petites et s'annulant à l'infini amont. Les écoulements envisagés sont régis par le système linéarisé suivant :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &\rho_{,3} + u_{1,1} + u_{2,2} + u_{3,3} = 0,\\ &u_{1,3} + a^2\rho_{,1} + \alpha^2\cos\varphi\,(B_{3,1} - B_{1,3}) = 0,\\ &u_{2,3} + a^2\rho_{,2} + \alpha^2[\cos\varphi\,(B_{3,2} - B_{2,3}) - \sin\varphi\,(B_{2,1} - B_{1,2})] = 0,\\ &u_{3,3} + a^2\rho_{,3} + \alpha^2\sin\varphi\,(B_{1,3} - B_{3,1}) = 0,\\ &B_{1,1} + B_{2,2} + B_{3,3} = 0,\\ &B_{1,3} + \sin\varphi\,(u_{2,2} + u_{3,3}) - \cos\varphi\, u_{1,3} = 0,\\ &B_{2,3} - \cos\varphi\, u_{2,3} - \sin\varphi\, u_{2,1} = 0,\\ &B_{3,3} + \cos\varphi\,(u_{1,1} + u_{2,2}) - \sin\varphi\, u_{3,1} = 0, \end{aligned}\right.$$

où $\rho_\infty\rho$ désigne la perturbation de la densité,

$$\vec{U}' = (u_1, u_2, u_3), \qquad B_\infty\vec{B}' = B_\infty(B_1, B_2, B_3)$$

les perturbations de la vitesse et de l'induction magnétique repérées suivant $Ox_1x_2x_3$, a^2 et α^2 les carrés de la célérité du son et de la vitesse d'Alfvén à l'infini amont, et où $f_{,i}$ désigne la dérivée partielle de la fonction f par rapport à la variable x_i.

2. A partir du système (1), nous pouvons définir deux fonctions $\nu(x_1, x_2, x_3)$ et $\sigma(x_1, x_2, x_3)$, chacune à une fonction de x_2 près :

1° en fonction desquelles ρ, u_i, B_i s'expriment par

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} &\sin\varphi\, u_2 = \sigma_{,3}; \qquad B_2 = \sigma_{,1} + \operatorname{cotg}\varphi\,\sigma_{,3}; \qquad B_3 = \nu_{,1} - \operatorname{cotg}\varphi\,\sigma_{,2};\\ &\qquad B_1 = -\nu_{,3} - \sigma_{,2}; \qquad u_1\cos\varphi - u_3\sin\varphi = -\nu_{,3};\\ &\sin\varphi\, a^2\rho_{,2} = -\sigma_{,33} + \alpha^2(\sigma_{,11} + \sigma_{,22} + \sigma_{,33});\\ &\sin\varphi\, a^2(\rho_{,3} - \operatorname{cotg}\varphi\,\rho_{,1}) = -\nu_{,33} + \alpha^2(\nu_{,11} + \nu_{,22} + \nu_{,33});\\ &(\sin\varphi\, u_1 + \cos\varphi\, u_3)_{,3} + a^2(\sin\varphi\,\rho_{,1} + \cos\varphi\,\rho_{,3}) = 0; \end{aligned}\right.$$

2° qui sont liées entre elles par l'équation

$$(2')\quad \left[\frac{\partial^2}{\partial x_3^2} - \alpha^2\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial x_1} + \cos\varphi\frac{\partial}{\partial x_3}\right)^2\right](\nu_{,2} - \sigma_{,3} + \operatorname{cotg}\varphi\,\sigma_{,1}) = 0.$$

Cela entraîne, en vertu de la nullité des perturbations à l'infini amont :

(3) $$\nu_{,2} = \sigma_{,3} - \operatorname{cotg}\varphi\sigma_{,1};$$

3° ν et σ vérifient chacune l'équation $\mathcal{E}_{a,\alpha,\varphi}(f) = 0$:

(4) $$\begin{aligned}\mathcal{E}_{a,\alpha,\varphi}(f) \equiv f_{,3333} &- (a^2+\alpha^2)(f_{,11}+f_{,22}+f_{,33})_{,33} \\ &+ a^2\alpha^2\sin^2\varphi(f_{,11}+f_{,22}+f_{,33})_{,11} \\ &+ a^2\alpha^2\cos^2\varphi(f_{,11}+f_{,22}+f_{,33})_{,33} \\ &+ 2a^2\alpha^2\sin\varphi\cos\varphi(f_{,11}+f_{,22}+f_{,33})_{,13} = 0,\end{aligned}$$

équation qui est linéaire, homogène du quatrième ordre, à coefficients constants. Chercher les solutions du système (1) revient à chercher les solutions de l'équation (4).

3. En vue de la recherche des solutions coniques et homogènes [1] du système (1), il convient d'exprimer toutes les inconnues en fonctions linéaires et homogènes des dérivées toutes de même ordre d'une même fonction inconnue ψ, de la façon suivante :

(5) $$\left\{\begin{aligned}&\sin\varphi\, u_2 = \psi_{,233}; \quad B_2 = \psi_{,123} + \operatorname{cotg}\varphi\psi_{,233}; \quad B_1 = -\psi_{,223} - \psi_{,333} + \operatorname{cotg}\varphi\psi_{,133}; \\ &\qquad B_3 = \psi_{,133} - \operatorname{cotg}\varphi\psi_{,113} - \operatorname{cotg}\varphi\psi_{,223}; \\ &\sin\varphi\, a^2\rho = [-\psi_{,33} + \alpha^2(\psi_{,11}+\psi_{,22}+\psi_{,33})]_{,3}; \\ &\sin\varphi\, u_1 = \psi_{,133} - \alpha^2\sin^2\varphi(\psi_{,11}+\psi_{,22}+\psi_{,33})_{,1} - \alpha^2\sin\varphi\cos\varphi(\psi_{,11}+\psi_{,22}+\psi_{,33})_{,3}; \\ &\sin\varphi\, u_3 = \psi_{,333} - \alpha^2\sin\varphi\cos\varphi(\psi_{,11}+\psi_{,22}+\psi_{,23})_{,1} - \alpha^2\cos^2\varphi(\psi_{,11}+\psi_{,22}+\psi_{,33})_{,3};\end{aligned}\right.$$

ψ vérifiant l'équation $\mathcal{E}_{a,\alpha,\varphi}(f) = 0$.

Chaque cône caractéristique des écoulements considérés est l'enveloppe des ondes de Friedrichs [2], émises de façon stationnaire à partir d'un point A se mouvant avec une vitesse uniforme égale à $-\vec{x}_3$.

4. On considère deux cas particuliers :

1° $=\varphi$ 0. La mise en équations se simplifie et met en évidence, dans le cas particulier des faibles perturbations, l'analogie entre les écoulements magnétodynamiques à champs parallèles et ceux de la dynamique des gaz [[3], [4]].

2° $\varphi = \pi/2$. Le cône caractéristique (Γ) de sommet O admet deux nappes (Γ^+) et (Γ^-) toutes réelles si $1 - a^2 - \alpha^2 > 0$; (Γ^-) reste réelle, (Γ^+) devient imaginaire si $1 - a^2 - \alpha^2 < 0$. Dans le premier cas, pour les écoulements coniques (ou homogènes de degré n), on démontre que les dérivées troisièmes (ou $n+2^{\text{ième}}$) de ψ, en particulier ρ, u_i, B_i peuvent être considérées comme étant la partie réelle de fonctions analytiques d'une variable complexe ζ, définie par la transformation de coordonnées :

(6) $$\left\{\begin{aligned}&\lambda(\zeta)\,x_1 + \mu(\zeta)\,x_2 - x_3 = 0, \\ &1 - (a^2+\alpha^2)(\lambda^2+\mu^2+1) + a^2\alpha^2\lambda^2(\lambda^2+\mu^2+1) = 0.\end{aligned}\right.$$

Ces fonctions analytiques sont liées par les relations de compatibilité qui s'expriment, par exemple dans le cas conique, par l'identité des expressions

$$(-1)^{p+q}\left[\frac{1}{\lambda(\zeta)}\right]^p\left[\frac{1}{\mu(\zeta)}\right]^q a\Psi^{(3)}_{(3-p-q,p,q)}(\zeta) \qquad (0 \leqq p+q \leqq 3),$$

avec

$$\mathcal{R}[\Psi_{(3-p-q,p,q)}^{f(3)}(\zeta)] = \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_1^p \, \partial x_2^q \, \partial x_3^{3-p-q}}.$$

Quelques exemples d'écoulements coniques ont été envisagés dans la référence (4).

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) P. GERMAIN, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1948.

(2) K. O. FRIEDRICHS et H. C. KRANZER, *Note on M. H. D.*, VIII, N. Y. O. 6486, 1958.

(3) R. PEYRET, *Journal de Mécanique*, vol. 1, n° 1, 1962.

(4) NGUYEN-NGOC-TRAN, *Thèse 3e cycle*, Faculté des Sciences, Paris, 1963.

(*Institut Henri-Poincaré, Paris.*)

HYDRAULIQUE. — *Sur la mesure du débit d'infiltration par analogie au moyen d'un réseau de résistances.* Note (*) de MM. **Charles-Sébastien Gerber** et **Vu Duong Tuyen**, présentée par M. Léopold Escande.

Dans l'étude des écoulements d'infiltration, la technique du réseau de résistances est principalement utilisée pour déterminer la répartition de la charge. Dans de nombreux cas pratiques, il est seulement utile de connaître le gradient de sortie et le débit traversant le milieu. Pour la détermination du débit à l'aide d'un réseau de résistances, il est nécessaire de prendre certaines précautions dans la réalisation des conditions aux limites : condition de Neumann, condition de Dirichlet, condition de Fourier.

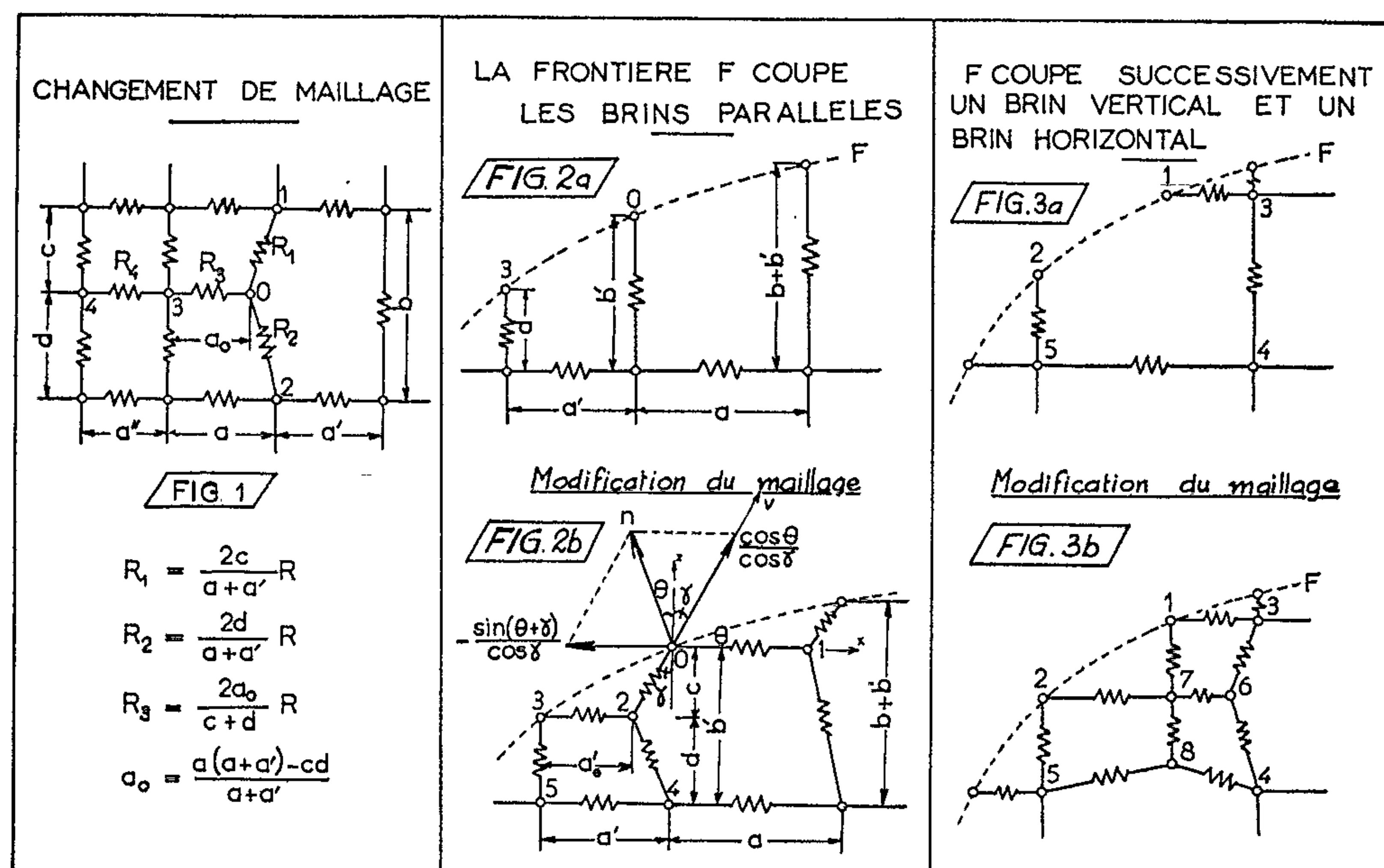
La condition de Neumann ($\partial\Phi/\partial n$ connu) est habituellement réalisée, lorsque la frontière coupe les mailles du réseau,

— soit 1° par injections de courants aux brins coupés par la frontière;

— soit 2° au moyen des résistances de bordure;

— soit 3° par des mailles inégales.

Cette dernière méthode, très peu utilisée, fait passer la frontière uniquement par des nœuds. Elle conduit en général à un réseau difficilement réalisable, et en particulier, lorsque la frontière a une géométrie complexe, à un très grand nombre de valeurs de résistances différentes.



Outre ces méthodes, nous avons pensé proposer une autre méthode qui vérifie la condition aux limites de Neumann. Cette méthode permet de conserver un réseau à mailles carrées en limitant les modifications aux mailles voisines de la frontière. Elle est basée sur le changement de maillage (*fig.* 1).

Deux cas peuvent se présenter :

a. La frontière coupe les brins parallèles (*fig.* 2 *a*). — La modification du maillage est représentée par la figure 2 *b*.

Un nœud situé sur la frontière, tel que 0, doit être alimenté par un courant

$$I_0 = \frac{\Phi_0 - \Phi_1}{R_1} + \frac{\Phi_0 - \Phi_2}{R_2}.$$

Remplaçons R_1 et R_2 par leurs valeurs connues,

$$I_0 = \frac{b+b'}{2R}\frac{\Phi_0 - \Phi_1}{a_0} + \frac{a+a'}{2R}\frac{\Phi_0 - \Phi_2}{c} \#- \frac{b+b'}{2R}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_0 + \frac{a+a'}{2R}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial v}\right)_0 \frac{1}{\cos\gamma}.$$

Dans ces relations, R désigne la résistance de référence du réseau, γ l'angle que fait l'axe vertical Oz avec l'axe Ov portant le brin 20 et Φ le potentiel ou la charge hydraulique. D'autre part, les relations établies pour le changement de maillage permettent d'écrire l'équation

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_0 = \frac{\sin(\theta-\gamma)}{\cos\gamma}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_0 + \frac{\cos\theta}{\cos\gamma}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial v}\right)_0$$

sous la forme

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_0 = -\cos\theta\,\frac{b+b'}{a+a'}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_0 + \frac{\cos\theta}{\cos\gamma}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial v}\right)_0.$$

D'où

$$I_0 = \frac{a+a'}{2R}\,\frac{1}{\cos\theta}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_0.$$

Cette relation permet de calculer I_0. Dans le cas où $(\partial\Phi/\partial n)_0 = 0$, nous avons $I_0 = 0$.

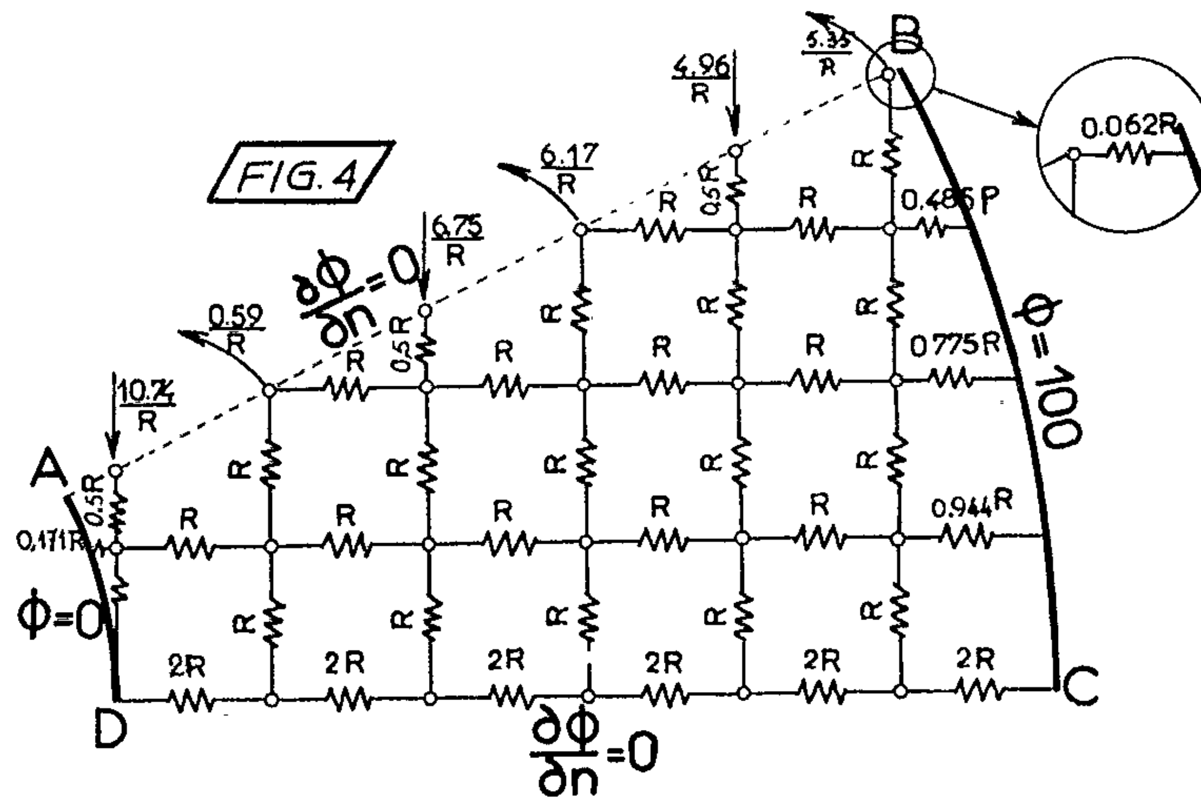
b. La frontière coupe successivement un brin vertical et un brin horizontal. — Le réseau initial est représenté par la figure 3 *a*, la modification du maillage par la figure 3 *b* et nous avons vérifié à l'aide des calculs que cette modification était entièrement valable.

Dans le cas d'une condition aux limites de Neumann, $\partial\Phi/\partial n = 0$, nous avons comparé entre elles les méthodes 1, 2 et la méthode proposée (*fig.* 4, 5, 6). Les résultats sont représentés par la figure 7.

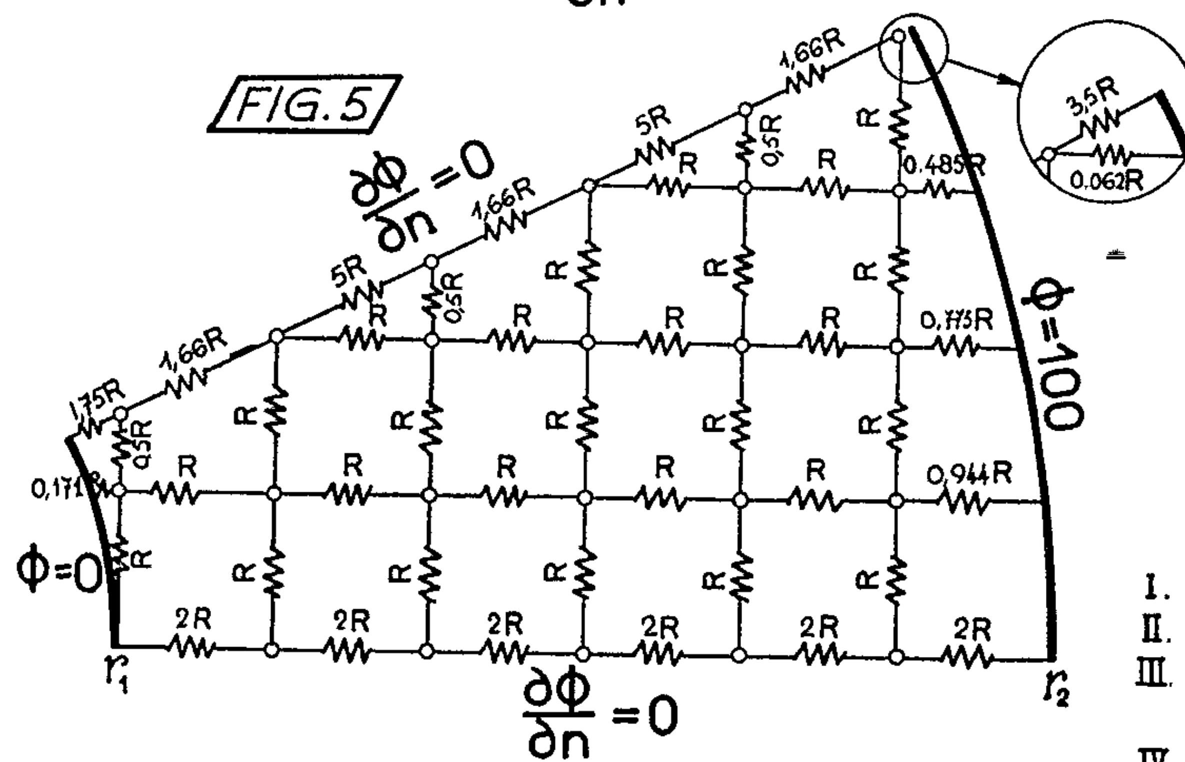
La courbe II correspond à la méthode par injections de courants. Dans ce cas, le courant n'a pas la même valeur à l'entrée et à la sortie du modèle. Il n'existe donc aucun moyen qui permette de mesurer le courant passant dans le réseau.

La courbe III correspond à la méthode employant les résistances de bordure. Dans ce cas, le réseau laisse passer un courant nettement plus fort que le courant théorique.

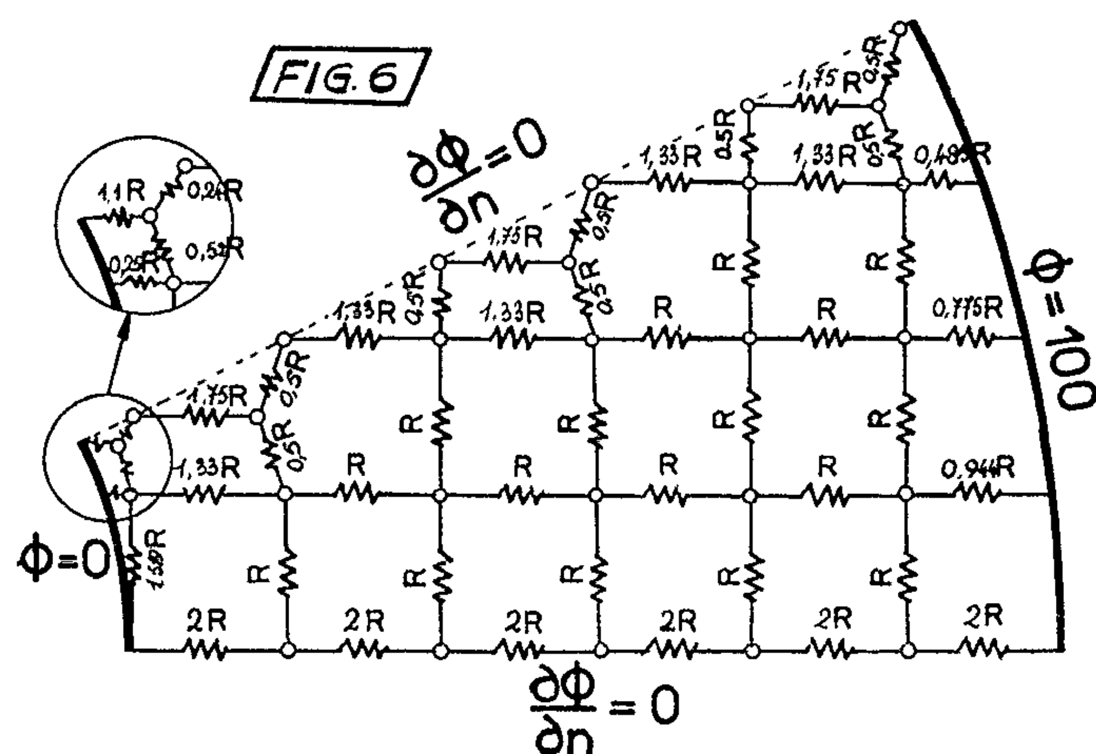
La courbe IV correspond à la méthode par changement de maillage. Nous constatons que les résultats sont satisfaisants. On peut voir sur la figure 7 l'intérêt de cette méthode pour la mesure de courant (débit). Elle fournit, en outre, la meilleure solution en ce qui concerne la répartition du potentiel.

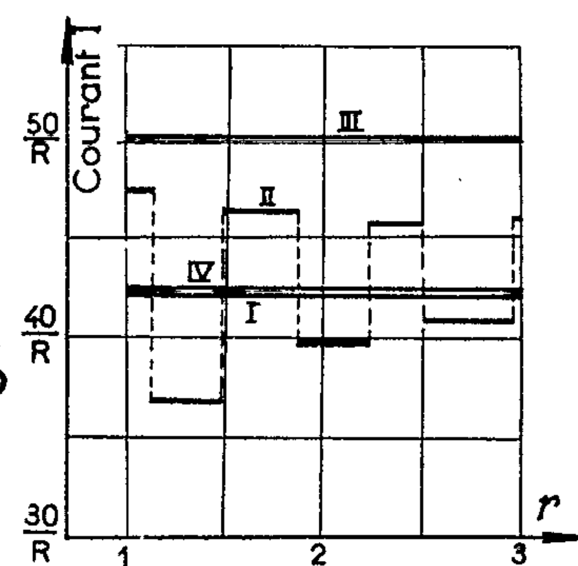


$\frac{r_2}{r_1} = 3$



I. SOLUTION THEORIQUE,
II. INJECTIONS DE COURANT,
III. RESISTANCES DE BORDURE,
IV. METHODE PROPOSÉE.





Pour la réalisation des conditions aux limites de Dirichlet et de Fourier notre méthode donne aussi de bons résultats.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse.)

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Le spectre de* Nova Herculis 1963 *dans le proche infrarouge*. Note (*) de Mme **Yvette Andrillat** et Mlle **Marie Bloch**, transmise par M. Jean Dufay.

Dans le proche infrarouge, *Nova Herculis* 1963 présente des changements spectraux notables entre le 16 février et le 7 avril : très forte augmentation d'intensité des raies de [O II], 7 319-7 330 Å, du groupe He I-C II, 7 065-7 119 Å et apparition des raies de C IV, 7 709-7 726 Å.

Nova Herculis 1963 a été observée dans la région du proche infrarouge jusqu'à 8 700 Å, sur plaques Kodak 1 N hypersensibilisées à l'ammoniaque, à l'Observatoire de Haute Provence.

De nombreux spectrogrammes ont été obtenus :

1° Au télescope de 193 cm, avec le spectrographe du foyer coudé. La chambre III de dispersion 39 Å/mm a fourni cinq spectres entre le 28 février et le 13 mars 1963 (poses de 45 mn environ).

2° Au télescope newtonien de 120 cm à l'aide :

a. du spectrographe C à un prisme de flint, ouvert à F/3,5, de dispersion moyenne 375 Å/mm à H_α et 800 Å/mm à 8 700 Å. Du 16 au 25 mars 1963, 11 spectres ont été pris (poses de 2 à 15 mn);

b. du spectrographe E′ à réseau, ouvert à F/2,4, de dispersion 230 Å/mm environ. On a obtenu 14 spectres du 27 mars au 7 avril 1963 (poses de 5 à 15 mn).

3° Au foyer Cassegrain du télescope de 80 cm, au moyen du spectrographe A à prismes de quartz et châssis oscillant de dispersion moyenne 500 Å/mm à H_α et 1100 Å/mm à 8 700 Å. Trois spectres furent pris les 16 et 18 mars 1963 (poses de 15, 36 mn et 1 h).

Ces derniers clichés, obtenus par D. Chalonge seront utilisés pour l'étude spectrophotométrique ultérieure.

L'étude de ces spectres permet de suivre l'évolution de la *Nova* du 16 février au 7 avril. Tous sont caractérisés par un fond continu assez intense et des raies d'émission larges de 50 Å environ. Quelques absorptions fines sont également présentes mais sont peu nombreuses dans ce domaine spectral.

Sur les clichés des premiers jours obtenus avec la grande dispersion de 39 Å/mm, on identifie presque exclusivement, au-delà de H_α, les raies de O I et N I, La grande largeur de chaque raie rend impossible la séparation des composantes des divers multiplets. O I est caractérisé par les multiplets 1, 4, 20 et 34 ([3]). Le multiplet 4 à 8 446 Å est beaucoup plus intense que le multiplet 1 à 7 772-7 775 Å, ce qui suggère un renforcement par fluorescence à partir de L_β.

On trouve les multiplets 1, 2, 3 et 8 de N I, le multiplet 2 étant sans doute mélangé avec le multiplet 34 et de O I.

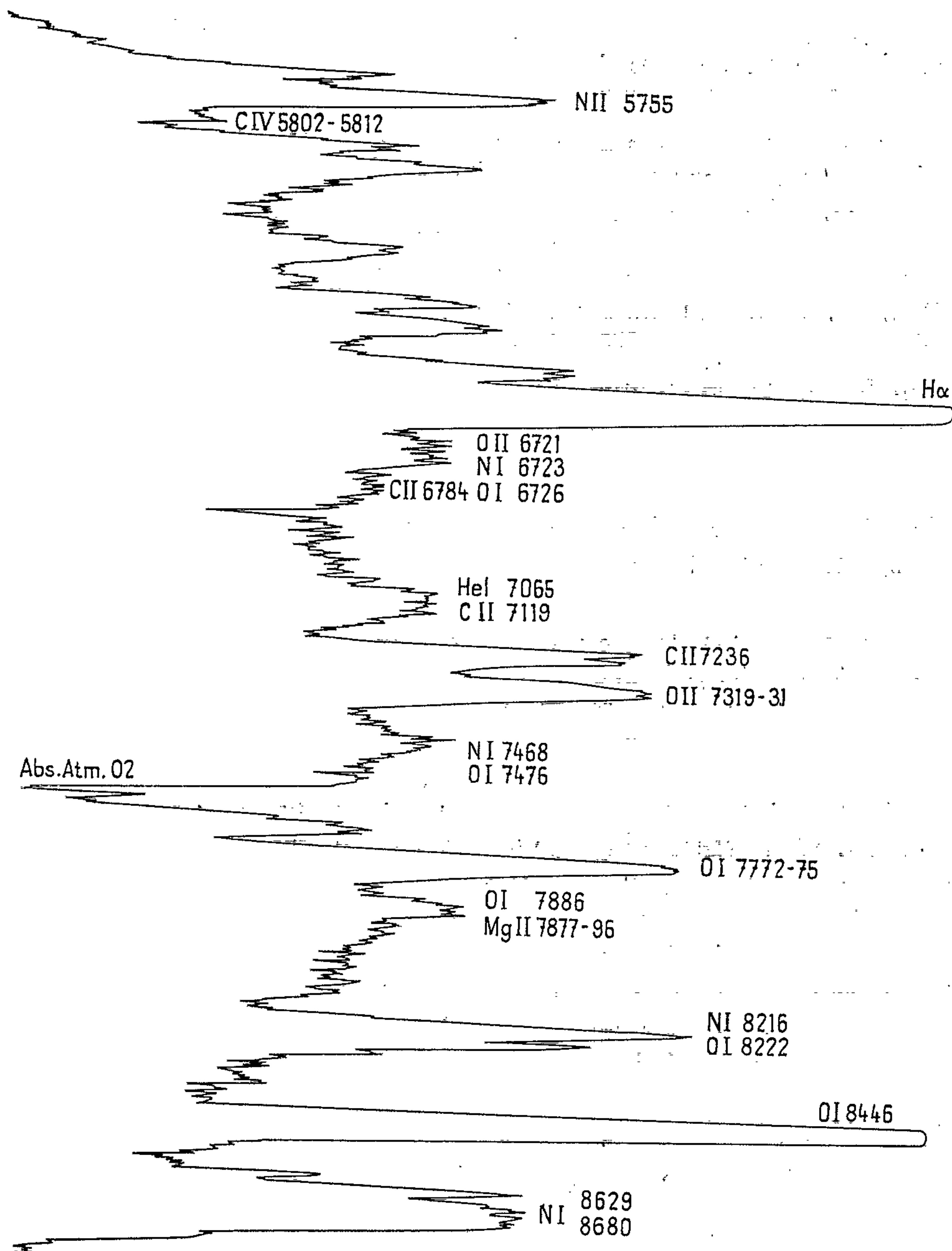


Fig. 1. — Enregistrement microphotométrique d'un spectre de la *Nova Herculis* 1963, obtenu le 27 mars 1963 au spectrographe E'. Pose : 10 mn.

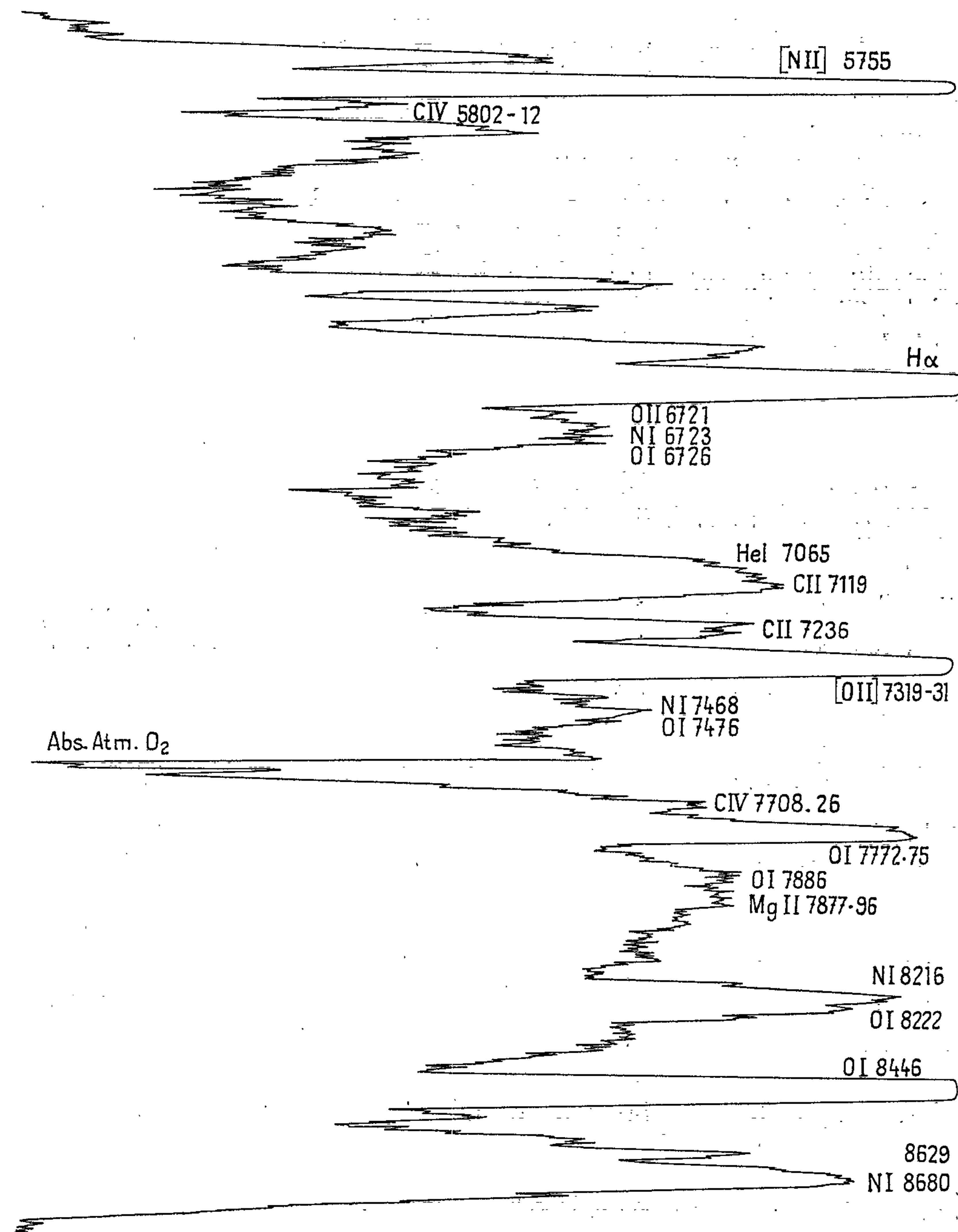


Fig. 2. — Enregistrement microphotométrique d'un spectre de la *Nova Herculis* 1963, obtenu le 7 avril 1963 au spectrographe E'. Pose : 35 mn par temps nuageux.

A partir du 2 mars, on voit apparaître de nombreuses autres raies dues à C II, He I, O II, [O II] et probablement Mg II et C IV.

C II se caractérise par les raies 7 231, 7 236 et le groupe 7113-7134 Å. Bien que 4 267 Å n'apparaisse pas sur les clichés obtenus à la même époque sur d'autres émulsions, cette identification paraît raisonnable. En effet, les travaux de laboratoire de Glad (2) dans la région du proche infrarouge montrent que ces raies sont intenses. De plus, Edlén (1), dans son étude sur les étoiles de Wolf-Rayet de la séquence du carbone trouve un rapport d'intensité des raies (7 231-7 236)/4 267 égal à 4 environ.

Dans ce groupe, il y a également le triplet 20 de O I à 7 254 Å, mais l'absence du triplet 21, de même intensité à 7 002 Å rend la contribution du triplet 20 minime.

Sur le bord violet de la raie 7 113-7134 Å, on identifie He I à 7 065 Å. Cet ensemble augmente beaucoup d'intensité; il devient très fort le 7 avril et l'on peut penser à la présence de N IV, 7109-7123 Å.

O II. La présence de cet élément est confirmée par l'étude de clichés obtenus dans la région visible. On trouve la raie 6 721 Å mélangée avec O I, 6 726 Å et N I, 6 706 Å.

[O II] est présent à 7 319-7 330 Å et se développe très rapidement. Il atteint, sur le cliché du 7 avril, une très forte intensité.

Mg II. Les multiplets 7 et 8 semblent présents : toutefois, le doublet 7 (8 218-8 238 Å) est superposé aux multiplets 2 de N I et 34 de O I; le doublet 8 (7 877-7 896 Å) à la raie 7 886 de O I.

C IV. A la fin mars, on voit apparaître une faible raie pouvant s'identifier avec 7 708-7 726 de C IV. Cette identification est confirmée par la présence, par ailleurs, du doublet 5 802-5 812 Å. Le multiplet 1 de O I était bordé du côté violet d'une très forte absorption. Encore présente le 3 avril, cette absorption a complètement disparu sur le cliché du 7, peut-être à la suite de l'augmentation d'intensité de C IV.

Les figures 1 et 2 illustrent les changements spectraux ci-dessus cités : apparition de la raie de C IV, 7 708-7 726 Å, très grande variation d'intensité de [O II] et développement très important du groupe He I-C II à 7 065-7 134 Å. Les spectres s'étendant jusqu'à 5 650 Å, on remarque également la présence de C IV, 5 802-5 812, inexistant le 27 mars et la très forte augmentation d'intensité de [N II], 5 755 Å depuis cette date.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) B. Edlén, *Vistas in Astronomy*, Pergamon Press, 1956, p. 1456.

(2) S. Glad, *Arkiv Fysik*, 7, n° 7, 1953.

(3) C. Moore, *Contributions from the Princeton Observatory*, n° 20, 1945,

(*Observatoires de Lyon et de Haute Provence et Laboratoire d'Astronomie de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

ASTRONOMIE GALACTIQUE. — *Étude préliminaire sur le spectre de* NGC 3034. Note (*) de Mme **Renée Duflot**, présentée par M. André Lallemand.

Les spectres de M 82 récemment obtenus à l'Observatoire de Haute Provence révèlent la structure particulière de cette galaxie avec des régions en émission et en absorption. On montre que la zone émissive coïncide avec la source radio identifiée avec M 82. De plus, la forme en S des raies H_α et [N II] laisse prévoir que la courbe de rotation ne sera pas rectiligne.

La nébuleuse NGC 3034 (M 82) fait partie d'un petit groupe de galaxies dont M 81 est la plus importante. Ses magnitudes photographique et visuelle sont respectivement 9,5 et 8,8. Pratiquement vue de profil, elle mesure approximativement $7' \times 1' 5$. Son type Irr II la situe dans une classe particulière et des études polarimétriques, radioastronomiques, spectroscopiques ont souligné le caractère remarquable de cette galaxie, à plusieurs points de vue.

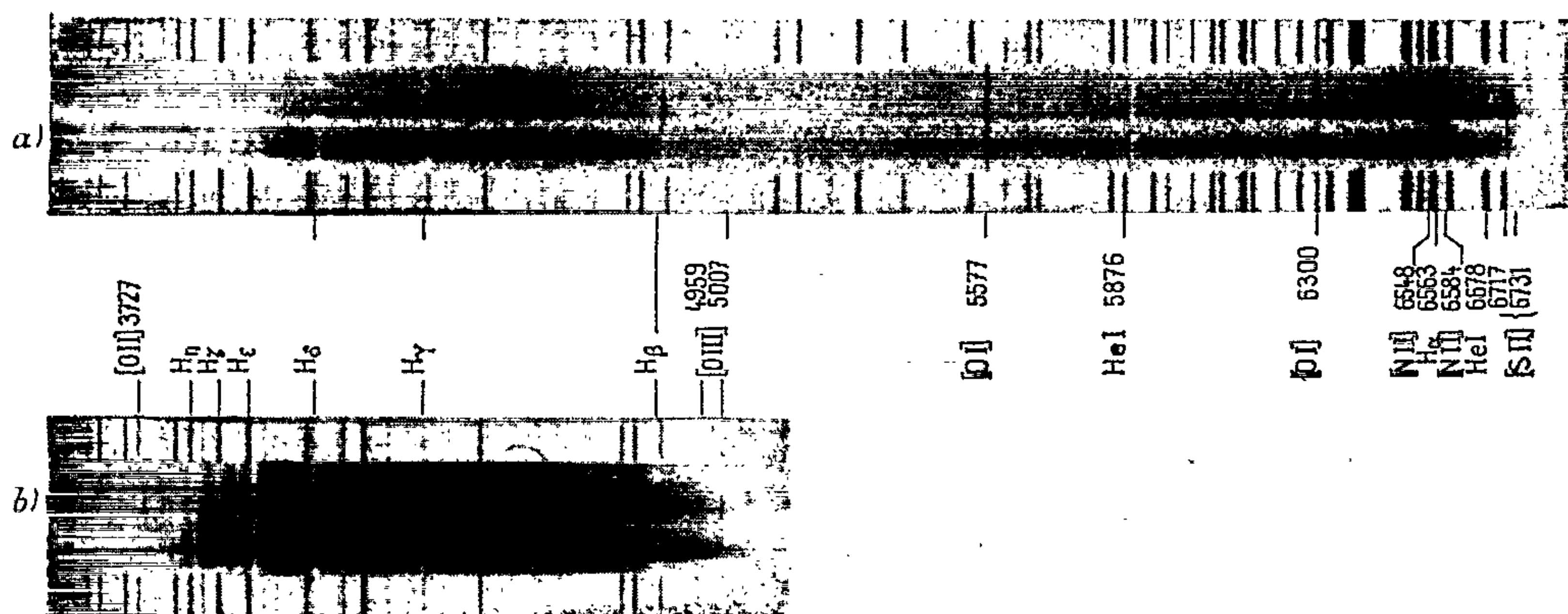
Si la polarisation dans les régions qui apparaissent les plus brillantes sur une photographie est très faible (2 à 3 %), elle atteint au contraire 15 % dans les parties extérieures de M 82, révélant une structure filamenteuse associée à un champ magnétique dipolaire ([1]). L'étude radio sur 1 430 MHz ([2]) a décelé une brillance supérieure à celle des galaxies normales. L. Volders et J. A. Högbom ([3]) ont trouvé que le profil obtenu à partir d'observations sur la raie 21 cm admettait pour centre de symétrie le point de vitesse 190 km/s. Nous reviendrons ultérieurement sur ce résultat.

Le premier spectre optique de M 82 a été obtenu par N. U. Mayall ([4]) à l'aide du spectrographe Crossley dont la dispersion varie entre 220 Å/mm pour λ 3 727 et 430 Å/mm pour H_γ. La courbe de rotation tracée essentiellement à l'aide de mesures effectuées sur 3 727 [O II] est considérée comme approximativement linéaire. Les écarts à cette linéarité observés entre le noyau et les bras extérieurs sont à peine supérieurs à l'ordre de grandeur des erreurs de mesure si bien qu'il est difficile de les confirmer et de les évaluer. Ce manque de précision est la conséquence d'une dispersion trop faible. Le centre optique de rotation se situe sur cette courbe en un point de vitesse V = 281 km/s. L'écart avec la valeur estimée par les radioastronomes V = 190 km/s ne peut être dû uniquement aux erreurs de mesures optiques. Il est essentiel de photographier à nouveau le spectre de cette galaxie avec des dispersions plus grandes.

En mars 1963 nous avons obtenu de la galaxie NGC 3034, à l'Observatoire de Haute Provence, deux spectres, l'un sur film 103 aF en 8 h de pose (*a*), l'autre sur film 103 aO en 4 h (*b*). La dispersion du spectrographe

utilisé est 170 Å/mm. Dans les deux cas la fente a été placée approximativement suivant le grand axe de la galaxie (angle de position : $\psi = 65^{\circ}$).

On reconnaît sur les photographies la bande obscure centrale, une région en émission située au Sud-Ouest dans laquelle les raies apparaissent d'ailleurs à la fois en émission et en absorption et des zones uniquement en absorption. Dans la partie rouge du spectre l'émission est plus intense : les raies H_{α}, 6 548, 6 584 de [N II] débordent largement de part et d'autre de la plage brillante. Sur le film 103 aO, 3 727 [O II] apparaît nettement ainsi que les raies de la série de Balmer. On note que 4 959 et 5 007 de [O III] ne sont pas intenses; au contraire, [S II] donne une très forte émission.



Ces spectres sont intéressants à plusieurs points de vue. Tout d'abord si l'on mesure la hauteur moyenne des raies en émission de la zone brillante, on trouve que cette région mesure approximativement 42 s d'arc. Or récemment les radioastronomes ont estimé que le diamètre de la source radio, mesuré à demi-puissance, était de l'ordre de 45 s d'arc ([5]). Ce résultat nous incite à établir une coïncidence entre la source radio et la région émissive précédemment citée. D'autre part, les raies de la galaxie sont toutes inclinées de façon notable, ce qui nous permettra par de prochaines mesures de tracer sa courbe de rotation. Nous nous proposons de calculer également la vitesse du centre de rotation et de voir si le résultat se rapproche de l'une ou de l'autre des valeurs trouvées dans le domaine optique et radio. Ce qu'il faut signaler surtout, c'est la forme en S des raies H_{α} et [N II]. Cette remarque nous permet d'affirmer *a priori* que la courbe de rotation ne sera pas rectiligne, sauf peut-être dans la région centrale de la raie.

Il est certain qu'une dispersion plus grande, de l'ordre de 50 à 100 Å/mm nous apporterait des renseignements encore plus précis et mesurables. Malheureusement, avec les télescopes actuels, le temps de pose risque d'être prohibitif à moins qu'il ne soit possible d'utiliser comme récepteur, dans de bonnes conditions, la Camera électronique.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) A. ELVIUS et J. S. HALL, *Astroph. J.*, 67, 1962, p. 271.

(2) J. HEIDMANN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 56.

(3) L. VOLDERS et J. A. HÖGBOM, *B. A. N.*, 15, 1961, p. 307.

(4) N. U. MAYALL, *Ann. Astroph.*, 23, 1960, p. 344.

(5) J. LEQUEUX, Communication privée.

(*Observatoire de Haute-Provence, Observatoire de Marseille.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Mouvement d'un électron dans un champ de gravitation, statique, à symétrie sphérique, donné : perte d'énergie par freinage gravitationnel.* Note (*) de Mme **Cécile Morette DeWitt** présentée par M. Louis de Broglie.

A l'approximation de la correction de radiation, l'équation du mouvement d'un électron dans un espace courbe donné s'écrit [1]

$$(1) \qquad m\ddot{x}^{\alpha}(\tau) = e\,F^{in\,\alpha}{}_{\beta}\,\dot{x}^{\beta} + \frac{3}{2}e^{2}(\dddot{x}^{\alpha} - \dot{x}^{\alpha}\ddot{x}^{2}) + T^{\alpha},$$

où $c = 1$, $x^{\alpha}(\tau)$ est la ligne d'univers de l'électron, τ le temps propre, $F^{in\,\alpha}{}_{\beta}$ est le champ électromagnétique qui, ajouté aux ondes retardées, donne le champ total. Un point désigne une dérivée covariante par rapport au temps propre, par exemple

$$\ddot{x}^{\alpha} = \frac{d^{2}}{d\tau^{2}}x(\tau) + \Gamma^{\alpha}{}_{\beta\gamma}\frac{dx^{\beta}}{d\tau}\frac{dx^{\gamma}}{d\tau}.$$

T^{α} est un terme introduit par la courbure de l'espace. Alors que les autres termes de l'équation sont des grandeurs instantanées (fonctions de τ), $T^{\alpha}(\tau)$ fait intervenir le passé de l'électron [fonction de τ, fonctionnelle de la ligne d'univers $x^{\alpha}(\tau')$]

$$(2) \qquad T^{\alpha}(\tau) = e^{2}\,\dot{x}(\tau)\int_{-\infty}^{\tau} f^{\alpha}{}_{\beta\gamma'}(\tau, \tau')\,\dot{x}^{\gamma}\,d\tau',$$

$$f^{\alpha}{}_{\beta\gamma'}(\tau, \tau') = v^{\alpha}{}_{\gamma'.\beta}(x, x') - v_{\beta\gamma'.}{}^{\alpha}(x, x')$$

pris le long de la trajectoire, $x = x(\tau)$ et $x' = x'(\tau')$ respectivement.

$v_{\alpha\beta'}$ est le terme de queue de la fonction de Green retardée dans l'espace courbe donné [2].

En l'absence de champ de gravitation, les dérivées covariantes deviennent des dérivées ordinaires, le terme de queue est nul et l'on retrouve l'équation de Dirac [3].

Afin de mettre en évidence les propriétés du champ de gravitation, nous allons désormais, pour plus de simplicité, étudier l'équation (1) en l'absence de champ électromagnétique ($F^{in\,\alpha}{}_{\beta} = 0$). Si ce n'était pour le terme T^{α}, la solution physique de l'équation (1) serait $\ddot{x}^{\alpha} = 0$, la trajectoire serait une géodésique. T^{α} apparaît donc comme une force qui dévie la trajectoire d'une géodésique; du fait de cette force, l'électron subit un freinage gravitationnel et émet des radiations électromagnétiques malgré l'absence de champ électromagnétique extérieur. Plus précisément, dans un champ statique, T^{0} est lié à la perte d'énergie par la relation suivante :

$$\frac{dE}{dt} = m g_{00}[-g_{00} - g_{ij}\dot{x}^{i}\dot{x}_{j}]^{\frac{1}{2}}\ddot{x}^{0} = -g_{00}[-g_{00} - g_{ij}\dot{x}^{i}\dot{x}^{j}]^{\frac{1}{2}}T^{0}.$$

Le terme de queue $v_{\alpha\beta'}(x, x')$ ayant été obtenu explicitement, à l'ordre G, pour les champs statiques à symétrie sphérique ([2]) il est maintenant possible de calculer T^α pour ces mêmes champs à une approximation correspondante.

Application au mouvement d'un électron dans un champ statique à symétrie sphérique. — T_0 a été calculé dans le cas suivant qui présente un intérêt physique particulier. En première approximation, l'électron est animé d'un mouvement circulaire uniforme (rayon r_0, vitesse angulaire ω) autour d'une masse M électriquement neutre. T^0 peut être calculé par un procédé d'itération à partir de cette première approximation qui est bien effectivement un mouvement géodésique; en fait, à l'approximation qui nous intéresse ici, il suffit de calculer le premier terme de cette itération.

Pratiquement, on calcule les dérivées du terme de queue, puis on remplace x et x' par les fonctions $x(\tau)$ et $x'(\tau')$ décrivant le mouvement circulaire uniforme considéré. Étant donné que

$$\omega^2 r_0^2 = \frac{GM}{r_0},$$

il suffit, à l'approximation considérée, de calculer le premier terme non nul du développement de $f^\alpha{}_{\beta\gamma}$ en puissance de ω^2. On obtient ainsi

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2(e\,GM)^2}{3c^3 r_0^4}. \tag{3}$$

On remarque que ce résultat est le même que celui qu'on obtiendrait naïvement en ignorant la courbure de l'espace et en supposant que la perte d'énergie par radiation est obtenue en remplaçant dans l'équation de Dirac $(d^2x^\alpha/d\tau^2)^2$ par $(GM/r_0^2)^2$; or, l'équation covariante (1) fait intervenir tout le passé de l'électron alors que l'équation de Dirac ne fait intervenir que des grandeurs instantanées. La raison d'être de cette équivalence est le fait qu'un bilan d'énergie peut se faire dans la région asymptotique, et que, loin de la source du champ, les fonctions de Green de l'espace courbe tendent vers les fonctions de Green de l'espace plan ([2]).

Comme ce premier calcul d'une grandeur physique faisant intervenir le terme de queue a donné un résultat plausible, nous avons entrepris le calcul de la grandeur analogue dans le cas du mouvement d'une particule dans un champ de gravitation en interaction avec le champ ([4]) (et non plus, comme ci-dessus, dans un champ de gravitation donné).

Une autre grandeur physique intéressante est la perte d'énergie totale $\int_{-\infty}^{+\infty} T^0\, d\tau$; elle a été calculée pour un *champ statique arbitraire* lorsque le mouvement de l'électron est, en première approximation, un mouvement rectiligne uniforme. A l'ordre G, la perte d'énergie totale est nulle, bien que, du fait que T^0 fasse intervenir le passé de l'électron, il n'y ait pas égalité de perte et de gain d'énergie instantanée pour des positions symétriques par rapport à la source. Il est d'ailleurs nécessaire qu'un calcul

classique ne donne aucun terme d'ordre inférieur à G^2; en effet, tout phénomène classique peut être obtenu par approximation d'un phénomène quantique, c'est-à-dire par approximation d'une expression faisant interfenir le carré d'une amplitude de probabilité.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) B. S. DeWitt et R. W. Brehme, *Ann. Phys.*, 9, 1960, p. 220.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3827.

(3) *Proc. Roy. Soc. London*, A, 167, 1938, p. 148.

(4) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1868; *Séminaire Janet*, 4, 1961, n° 6.

RELATIVITÉ. — *Problème des conditions initiales sur un conoïde caractéristique.* Note (*) de Mme **Yvonne Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

A une métrique assez différentiable donnée sur un demi-conoïde caractéristique Γ correspond une solution, unique, des équations d'Einstein en coordonnées harmoniques, à l'intérieur de Γ, si cette métrique vérifie sur Γ (outre la condition exprimant que Γ est caractéristique) quatre relations intégrodifférentielles (E). Dans un changement de coordonnées conservant Γ point par point la métrique sur Γ se transforme suivant des formules faisant intervenir de façon simple quatre fonctions arbitraires sur Γ. On peut déterminer ces fonctions (au voisinage du sommet et sans unicité) pour satisfaire (E), donc trouver une solution des équations d'Einstein prenant les valeurs données sur Γ. Si l'espace-temps est donné en dehors de Γ le prolongement est unique.

1. *Données initiales caractéristiques.* — Soit dans un système de coordonnées locales (x^0, x^i) d'une variété V_4 p fois différentiable (1) (C_p) une hypersurface Γ, C_2 en dehors de l'origine où elle a un point conique, d'équation $x^0 + \tau(x^i) = 0$.

On pose $p_i = \partial\tau/\partial x^i$ et l'on suppose que, en O, les normales à l'hypersurface Γ sont sur un cône du second ordre dont on prendra pour équation $\sum p_i^2 = 1$. On sait d'ailleurs, qu'on ne restreindrait pas la généralité en prenant pour équation de Γ l'équation du cône minkovskien : $x^0 - \left\{ \sum (x^i)^2 \right\}^{1/2} = 0$, forme de l'équation du conoïde caractéristique dans un espace-temps quelconque en coordonnées normales.

On désigne par $[f]$ la valeur sur Γ d'une fonction quelconque f sur V_4,

$$[f(x^0, x^i)] = f(-\tau(x^i), x^i),$$

d'où (2)

$$\partial_i[f] = [\partial_i f] - p_i[\partial_0 f]. \qquad (1)$$

Des données initiales sur Γ, ici une métrique $g^{\alpha\beta}$ hyperbolique normale ($g^{00} > 0$, $g^{ij} X_i X_j$ définie < 0), seront dites caractéristiques si Γ est caractéristique pour cette métrique, c'est-à-dire, en faisant apparaître les densités tensorielles $G^{\alpha\beta} = \sqrt{(-g)}\, g^{\alpha\beta}$ pour commodité dans la suite, si

$$[F] \equiv [G^{00}] + 2[G^{i0}]p_i + [G^{ij}]p_i p_j = 0. \qquad (1)$$

La condition (2) sera vérifiée si $[G^{ij}]$ est donné arbitrairement (tel que $G^{ij} X_i X_j$ définie < 0) ainsi que $\gamma^{i0} = [G^{i0}][G^{00}]^{-1/2}$ [tel que $([G^{ij}] - \gamma^{i0}\gamma^{j0}) X_i X_j$ définie < 0]; G^{00} (> 0) et G^{i0} sont alors déterminés. On prendra toujours pour valeurs des $G^{\alpha\beta}$ en O les valeurs minkovskiennes, (2) sera alors vérifié au point conique O.

On montre, en différentiant (2) que Γ est au moins dans un voisinage de O, engendré par des courbes (bicaractéristiques issues de O) qui vérifient

le système différentiel

$$(3)\qquad \frac{dx^i}{\frac{1}{2}\frac{\partial[F]}{\partial p_i}} = d\lambda = -\frac{dp_i}{\frac{1}{2}\frac{\partial[F]}{\partial x^i}}, \qquad dx^0 + p_i\,dx^i = 0.$$

2. *Résolution du problème de Cauchy caractéristique en coordonnées harmoniques.* — Une métrique $g_{\alpha\beta}$ sur V_4 est solution en coordonnées harmoniques d'un problème gravitationnel (cas intérieur) si elle vérifie les équations d'Einstein :

$$(4)\qquad 2gS^{\alpha\beta}_{(t)} \equiv G^{\lambda\mu}\,\partial^2_{\lambda\mu}G^{\alpha\beta} + N^{\alpha\beta} = 0$$

[où $N^{\alpha\beta}$ est un polynome donné (³) des $G_{\lambda\mu}$, $G^{\lambda\mu}$ et $\partial_\alpha G^{\lambda\mu}$] et les conditions d'harmonicité

$$(5)\qquad F^\mu \equiv \partial_\lambda G^{\lambda\mu} = 0.$$

On sait (⁶) qu'à des données caractéristiques régulières sur Γ (par exemple restriction à Γ de fonctions p fois différentiables sur V_4) correspond au moins dans un voisinage de O, à l'intérieur de Γ, une solution unique régulière des équations (4) prenant les valeurs données sur Γ. On montre, grâce aux identités de Bianchi, que cette solution vérifie dans son domaine d'existence les conditions d'harmonicité (5) si elle les vérifie sur Γ, c'est-à-dire si

$$(6)\qquad \begin{cases} [\partial_0 G^{0j}] + p_i[\partial_0 G^{ij}] = -\partial_i[G^{ij}], \\ [\partial_0 G^{00}] + p_i[\partial_0 G^{i0}] = -\partial_i[G^{i0}]. \end{cases}$$

$\partial_i[G^{\alpha\beta}]$ est connu, $[\partial_0 G^{\alpha\beta}]$ se déduit des équations (4) écrites sur Γ. En effet,

$$(7)\qquad [2gS^{\alpha\beta}_{(t)}] \equiv 2\frac{\partial}{\partial\lambda}[\partial_0 G^{\alpha\beta}] + G^{ij}\,\partial_j p_i[\partial_0 G^{\alpha\beta}] + G^{ij}\,\partial^2_{ij}[G^{\alpha\beta}] + [N^{\alpha\beta}] = 0$$

et, compte tenu des hypothèses faites au paragraphe 1, on a

$$[G^{ij}]\,\partial_j p_i = \frac{2}{\lambda} + R,$$

où R est une fonction continue et bornée sur Γ. Les équations (7) sont un système différentiel ordinaire pour les $[\partial_0 G^{\alpha\beta}]$ qui a une solution unique continue et bornée au voisinage de $\lambda = 0$. Reportée dans (6) cette solution donne quatre conditions n. et s. que doivent vérifier les $[G^{\alpha\beta}]$ pour que les $G^{\alpha\beta}$ précédemment construits vérifient effectivement les équations d'Einstein.

3. *Coordonnées quelconques.* — Considérons des données initiales régulières quelconques et un changement de coordonnées $x^\alpha = f^\alpha(\check{x}^\beta)$ régulier conservant Γ point par point :

$$f^\alpha(\check{x}^\beta) = [\check{x}^\beta],$$

on pose, sur Γ, $[\partial_0 f^\alpha] = \varphi^\alpha$ et l'on a

$$[\partial_i f^0] = p_i(\varphi^0 - 1), \qquad [\partial_i f^j] = \delta^i_j + p_i\varphi^j.$$

Le déterminant fonctionnel correspondant étant

$$\frac{D(f^\alpha)}{D(\check{x}^\beta)} = \varphi^0 + p_i\,\varphi^i.$$

Les potentiels $[G^{\alpha\beta}]$ dans le nouveau système de coordonnées sont liés aux potentiels dans l'ancien système $[\check{G}^{\alpha\beta}]$ par les formules (sur Γ, $x = \check{x}$)

$$(8) \quad \begin{cases} [G^{00}] = \{[\check{G}^{00}] + 2\check{u}^0(\varphi^0 - 1)\}(\varphi^0 + p_i\varphi_i)^{-1}, \\ [G^{0h}] = \{\check{u}^h\varphi^0 + \check{u}^0\varphi^h - [\check{G}^{ih}]p_i\}(\varphi^0 + p_i\varphi_i)^{-1}, \\ [G^{hk}] = \{\check{u}^k\varphi^h + \check{u}^h\varphi^k + [\check{G}^{hk}]\}(\varphi^0 + p_i\varphi^i)^{-1}; \end{cases}$$

où

$$u^h = \frac{1}{2}\frac{\partial[F]}{\partial p_h}, \qquad u^0 + p_h u^h = 0.$$

On vérifie que les $[G^{\alpha\beta}]$ satisfont encore à (2) et que $\check{u}^\alpha = u^\alpha$: le système des bicaractéristiques est conservé. On supposera qu'à l'origine $\varphi^0 = 1$ et $\varphi^i = 0$.

Si les 14 équations obtenues en remplaçant, dans (6) et (7), $[G^{\alpha\beta}]$ par les expressions (8) ont une solution régulière en les 14 inconnues $[\partial_0 G^{\alpha\beta}]$, φ^α (avec $\varphi^0 + p_i\varphi^i > 0$) aux données initiales $[G^{\alpha\beta}]$ ainsi déterminées correspondra [*cf.* (2)] une solution des équations d'Einstein en coordonnées harmoniques [et à $[\check{G}^{\alpha\beta}]$ une solution en coordonnées quelconques par le changement inverse $\check{x}^\alpha = f^\alpha(x^\beta)$]. Réciproquement, étant donnée une solution régulière à l'intérieur de Γ des équations d'Einstein $S^{\alpha\beta} = 0$ (coordonnées quelconques) prenant sur Γ des valeurs données $[G^{\alpha\beta}]$ on montre qu'il existe (globalement, les équations à résoudre étant linéaires) un système de coordonnées harmoniques x'^α à l'intérieur de Γ, conservant Γ point par point.

4. *Prolongement d'un espace-temps à l'intérieur d'un demi-conoïde caractéristique.* — Si $S_{\alpha\beta} = 0$ est vérifié au sens des distributions les $G^{\alpha\beta}$ sont continus et les $\partial_\lambda G^{\alpha\beta}$ ne peuvent être discontinus qu'à la traversée d'une variété caractéristique où les $F^\mu = \partial_\lambda G^{\lambda\beta}$ sont nécessairement continus ([8]). On en déduit l'unicité du prolongement à l'intérieur d'un demi-conoïde caractéristique Γ d'un espace temps donné à l'extérieur de Γ.

(*) Séance du 29 avril 1963.

([1]) p sera supposé aussi grand que nécessaire pour les théorèmes d'existence.

([2]) ∂_α désigne la dérivée partielle $\partial/\partial x^\alpha$. Les indices grecs prennent les valeurs 0, 1, 2, 3, les indices latins 1, 2, 3.

([3]) On le forme aisément à l'aide des expressions données par Fock ([4]) ou Mme Hennequin ([5]).

([4]) V. Fock, *Theory of gravitation*, Pergamon Press, 1955.

([5]) F. Hennequin, *Thèse*, Paris, 1956.

([6]) *Cf.* ([7]).

([7]) Y. Bruhat, *Le problème de Cauchy*, chap. IV du livre *Gravitation, an introduction to current research*, édité par L. Witten, Pergamon Press, 1962.

([8]) *Cf.* ([9]) et ([10]).

([9]) A. H. Taub, *Math. J. Illinois*, 1, no 3, 1957.

([10]) Y. Bruhat, *Comptes rendus*, 248, 1959.

([11]) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

([12]) *Voir* aussi, *Sur l'étude du problème des conditions initiales caractéristiques*. R. K. Sachs, *J. Mod. Phys.*, 3, no 5, 1962.

RELATIVITÉ. — *Sur la loi relative du mouvement d'une particule d'épreuve gravitant librement.* Note (*) de M. **Carlo Cattaneo**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On donne une nouvelle formulation relative de la loi du mouvement d'une particule d'épreuve gravitante en utilisant une connexion « liée » récemment introduite en géométrie différentielle.

La donnée, sur l'espace-temps V_4, d'un repère physique quelconque, détermine le partage *local* de V_4 en temps et espace associés ([1]). Une technique convenable de projection locale permet d'obtenir [([2]), ([3])] la formulation relative des lois du mouvement, de façon à respecter les conditions d'invariance ([5]). Dans cette Note, nous donnerons une nouvelle formulation relative de la loi du mouvement d'une particule d'épreuve gravitante, utilisant une dérivation covariante, étroitement liée au repère physique choisi, introduite récemment en géométrie différentielle ([5]). Cette formulation a l'avantage de pouvoir synthétiser dans une même équation d'univers la loi du mouvement proprement dite et la loi de l'énergie (exactement comme en relativité restreinte pour une particule assujettie à une 4-force donnée).

1. *Symboles et conventions :*

V_4, variété d'univers; x^i, coordonnées physiquement admissibles ([6]); S, repère physique associé; $ds^2 \equiv g_{ij}\, dx^i\, dx^j$ $(+ + + -)$, métrique d'univers; ∇_i, dérivation covariante riemannienne; $D \equiv dx^j \nabla_j$, différentiation absolue riemannienne.

$\vec{\gamma}(x)$, champ de vecteurs unitaires tangents aux lignes $x^4 = \text{var.}$; Θ_x, Σ_x, temps et espace localement associés; $\mathcal{T}_\Theta$, projecteur temporel; $\mathcal{T}_\Sigma$, projecteur d'espace; $\gamma_{ij} \equiv g_{ij} + \gamma_i \gamma_j$, tenseur métrique d'espace; $\tilde{\partial}_i \equiv \partial_i + \gamma_i \gamma^4 \partial_4$, dérivation transverse (ordinaire); $C_i \equiv \gamma^r \nabla_r \gamma_i$, vecteur de courbure des lignes x^4; $\tilde{K}_{ij} \equiv \gamma^4\, \partial_4\, \gamma_{ij}$ vitesse de déformation $\tilde{\Omega}_{ij} \equiv \gamma_4 \left[\tilde{\partial}_i (\gamma_j/\gamma_4) - \tilde{\partial}_j (\gamma_i/\gamma_4)\right]$, tourbillon d'espace.

m_0, masse propre d'une particule d'épreuve; $d\tau \equiv \sqrt{-ds^2}/c$, élément de temps propre; $U^i \equiv dx^i/d\tau$, 4-vitesse d'univers; $P^i \equiv m_0 U^i$, impulsion d'univers.

$dT \equiv -\gamma_i\, dx^i/c$, élément de temps relatif standard; $V^i \equiv dx^i/dT$, 4-vitesse relative; $v^i \equiv \mathcal{T}_\Sigma V^i$, vitesse relative d'espace; $v^2 \equiv \gamma_{\alpha\beta} v^\alpha v^\beta$, sa norme; $E \equiv -c\gamma_i P^i$, énergie matérielle; $m \equiv E/c^2 \equiv m_0/[1 - (v^2/c^2)]^{1/2}$, masse relative standard; $p_i \equiv \mathcal{T}_\Sigma P_i \equiv m v_i$, impulsion d'espace. Toutes les grandeurs relatives sont invariantes vis-à-vis de toute transformation de coordonnées intérieure au repère S

$$x^{\alpha'} = x^{\alpha'}(x^1, x^2, x^3), \qquad x^{4'} = x^{4'}(x^1, x^2, x^3, x^4). \tag{1}$$

Pour l'impulsion d'univers P_i on établit la décomposition suivante :

$$P_i = p_i + cm\gamma_i. \tag{2}$$

2. *Dérivation liée canoniquement associée à la connexion riemannienne de* V_4. — Le choix en V_4 d'un repère physique, c'est-à-dire d'un champ de vecteurs unitaires $\vec{\gamma}(x)$ orientés dans le temps induit en V_4 une structure d'espace presque produit. Comme il a été montré récemment par I. Cattaneo-Gasparini ([5]), parmi les connexions respectant cette structure il y en a une canoniquement associée à la connexion riemannienne de V_4 qui peut s'exprimer simplement au moyen des projections de la connexion riemannienne elle-même. Soit $\overset{\perp}{\nabla}$ la dérivation covariante dans cette connexion (que nous dirons simplement dérivation covariante liée); il s'agit d'une opération ayant (comme la dérivation transverse) une signification invariante vis-à-vis de (1), ce qui est essentiel pour qu'elle entre dans la formulation relative d'une loi physique. De ([5]), retenons les points fondamentaux suivants : s_i étant un champ quelconque de vecteurs d'espace ($s_i \in \Sigma$) et $\tau_i \equiv \tau\gamma_i$ un champ de vecteurs temporels ($\tau_i \in \Theta$), on a

$$\overset{\perp}{\nabla}_j s_i = \mathcal{P}_{\Sigma\Sigma}\nabla_j s_i + \mathcal{P}_{\Theta\Sigma}\nabla_j s_i, \tag{3}$$

$$\overset{\perp}{\nabla}_j \tau_i = \mathcal{P}_{\Theta\Sigma}\nabla_j \tau_i + \mathcal{P}_{\Theta\Theta}\nabla_j \tau_i. \tag{4}$$

D'après ces deux formules, la dérivation liée d'un champ de vecteurs quelconques ne demandera qu'une décomposition locale préalable du champ.

De la dérivation $\overset{\perp}{\nabla}$ on passe à la différentiation liée $\overset{\perp}{D} \equiv dx^h \overset{\perp}{\nabla}_h$ et de (3), (4) on tire l'identité suivante valable pour un vecteur quelconque $w_i \equiv s_i + \tau_i$ ($s_i \in \Sigma$, $\tau_i \in \Theta$) :

$$Dw_i = \overset{\perp}{D}w_i + [\mathcal{P}_{\Sigma\Theta}\nabla_j s_i + \mathcal{P}_{\Theta\Theta}\nabla_j s_i + \mathcal{P}_{\Sigma\Sigma}\nabla_j \tau_i + \mathcal{P}_{\Theta\Sigma}\nabla_j \tau_i]\,dx^j. \tag{5}$$

3. *Formulation relative de la loi du mouvement.* — Envisageons maintenant une particule d'épreuve libre dont le mouvement est régi par l'équation absolue $DP_i/d\tau = 0$. En introduisant comme paramètre temporel le temps relatif standard et compte tenu de la décomposition (2) ainsi que de (5), l'équation précédente peut s'écrire

$$\frac{\overset{\perp}{D}P_i}{dT} = -[\mathcal{P}_{\Sigma\Sigma}\nabla_j(m\gamma_i) + \mathcal{P}_{\Theta\Sigma}\nabla_j(m\gamma_i) + \mathcal{P}_{\Sigma\Theta}\nabla_j p_i + \mathcal{P}_{\Theta\Theta}\nabla_j p_i]\frac{dx^j}{dT}. \tag{6}$$

Si maintenant on explicite les projections qui figurent au deuxième membre [*voir* ([2]), *Ann. Mat.*, p. 383-384) et l'on pose

$$K_i \equiv -cV^j\nabla_j\gamma_r(\delta_i^r + cV^r\gamma_i) \equiv \left[-c^2 C_r - \frac{1}{2}c(\tilde{K}_{jr} + \tilde{\Omega}_{jr})v^j\right](\delta_i^r + cV^r\gamma_i), \tag{7}$$

l'équation (6) s'écrit

$$\frac{\overset{\perp}{\mathrm{D}}\mathrm{P}_i}{d\mathrm{T}} = m\mathrm{K}_i. \tag{8}$$

Dans cette forme elle peut s'interpréter comme la *loi relative d'univers* du mouvement de la particule. Le vecteur K_i y joue le rôle de *champ gravitationnel d'univers*. Si l'on projette l'équation (8) sur Σ et sur Θ, on obtient respectivement la loi du mouvement proprement dite

$$\frac{\overset{\perp}{\mathrm{D}}p_i}{d\mathrm{T}} = m\Gamma_i \tag{9}$$

$\left[\Gamma_i \equiv -c\mathrm{V}^j\nabla_j\gamma_i \equiv -c^2\mathrm{C}_i - (1/2)\,c\,(\tilde{\mathrm{K}}_{ji} + \tilde{\Omega}_{ji})\,v^j\right.$, *champ gravitationnel d'espace*$\left.\right]$ et l'équation de l'énergie

$$\frac{d\mathrm{E}}{d\mathrm{T}} = m\Gamma_i v^i. \tag{10}$$

4. *Remarques.* — 1° Si l'on compare l'expression de Γ_i avec celle du champ gravitationnel G_i qui ressort de l'emploi de la dérivée covariante transverse $[\mathrm{G}_i \equiv -c^2\mathrm{C}_i - c\,\tilde{\Omega}_{ji}v^j$ ([2])] on observe que l'introduction de la différentiation liée $\overset{\perp}{\mathrm{D}}$ a pour effet de modifier l'expression du champ gravitationnel d'espace, où figurent maintenant *tous* les caractères du repère : C_i, $\tilde{\Omega}_{ij}$, $\tilde{\mathrm{K}}_{ij}$; 2° L'emploi de $\overset{\perp}{\mathrm{D}}$ permet de réunir les deux équations relatives (du mouvement et de l'énergie) dans une équation relative *unique* (8), parfaitement analogue à l'équation spatio-temporelle qu'on écrit en relativité restreinte pour une particule soumise à une 4-force $m\mathrm{K}_i$. On constate immédiatement que, malgré son caractère relatif, la 4-force gravitationnelle d'univers donnée par (7) jouit des propriétés suivantes : *a.* elle est orthogonale à la trajectoire d'univers de la particule ($\mathrm{K}_i\mathrm{P}^i = 0$), comme il arrive en relativité restreinte pour une 4-force purement motrice (ne modifiant pas la masse propre de la particule); *b.* sa projection d'espace $m\Gamma_i$ donne la force gravitationnelle d'espace, qui figure au deuxième membre de (9) et sa projection temporelle coïncide, au facteur γ_i/c près, avec la puissance instantanée de ladite force; *c.* dans le vecteur $m\mathrm{K}_i$, produit contracté du tenseur double

$$\mathrm{H}_{ij} \equiv -c\nabla_j\gamma_r(\delta_i^r + c\mathrm{V}^r\gamma_i)$$

par la 4-impulsion d'univers P^j, on reconnaît la structure typique d'une 4-force dans l'optique de MM. Costa de Beauregard ([7]) et Klein ([8]); *d.* le champ gravitationnel K_i, ainsi que sa projection d'espace, tout en changeant avec le repère, *ne peuvent s'annuler identiquement, en général, dans une région finie de* V_4. On voit là une véritable propriété absolue du champ relatif K_i, le reliant d'une façon indirecte au tenseur de courbure de V_4.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 7.

(2) C. CATTANEO, *Nuovo Cimento*, 10, 1958, p. 318-337; *Annali di Matematica*, 48, 1959, p. 361-386.

(3) *Nuovo Cimento*, 11, 1959, p. 733-735; 13, 1959, p. 237-240; *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 27, 1959, p. 54-59; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2678; 253, 1961, p. 3748.

(4) A l'occasion d'un récent colloque de relativité (Varsovie, juillet 1962), j'ai pu apprendre qu'un point de vue analogue a été adopté, indépendamment, par A. L. Zelmanov. *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 107, 1956, p. 815.

(5) I. CATTANEO-GASPARINI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2089.

(6) Indices latins variables de 1 à 4, indices grecs de 1 à 3.

(7) O. COSTA DE BEAUREGARD, *La théorie de la relativité restreinte*, Masson, Paris, 1949.

(9) J. KLEIN, *Espaces variationnels et mécanique* (Thèse), Durand, Chartres, 1961.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *L'effet inertial de spin comme test de l'invariance de jauge en théorie du photon.* Note (*) de MM. **Olivier Costa de Beauregard** et **Charles Goillot**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. On sait qu'en théorie du photon la séparation du moment angulaire total en moment orbital et moment propre n'est pas invariante de jauge [(1), (2)]. Ce fait a été interprété en deux sens opposés : L. de Broglie (1), considérant le photon comme une véritable particule à spin, conclut que le quadripotentiel est doué d'une vraie valeur physique; Jauch et Rohrlich (2), postulant une rigoureuse invariance de jauge, concluent que le photon ne peut pas être dit une particule à spin sans fortes restrictions.

Or cette question est intimement liée à celle de la définition du tenseur d'impulsion-énergie du photon. Ceci nous a suggéré de transporter la querelle du terrain du moment angulaire, où elle reste académique, à celle du moment linéaire, où une expérience d'*impulsion transversale liée au spin* peut être définie, dans un esprit très semblable à celui de l'expérience proposée par l'un d'entre nous (3) pour l'électron.

2. Nos idées directrices (4) seront les suivantes :

a. Utiliser la propriété des particules de vitesse voisine de c d'avoir seulement deux états de spin, colinéaires à l'impulsion, soit d et g (polarisations circulaires de l'onde plane) (5).

b. Courber un faisceau monochromatique dans un plan fixe $z = 0$ de manière à créer une valeur considérable de l'impulsion transversale (3)

$$\mathbf{T} = -\iiint \mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma}\, dv = \iint \boldsymbol{\sigma} \wedge \mathbf{ds}; \tag{1}$$

cela, sans provoquer de nouvelles transitions entre états de spin au cours du long virage, ou de la succession de virages imposés aux photons; ceci revient à dire qu'une onde polarisée circulaire devra garder constamment ce même état pur.

c. Laisser au faisceau de photons le degré de liberté normal au plan $z = 0$, de façon que l'impulsion transversale (si elle existe) soit appliquée aux photons seuls, et non à leur guide matériel (trop lourd).

3. En théorie du photon on peut montrer, comme en théorie de l'électron (3) :

a. Que la densité univoquement liée à l'opérateur d'impulsion-énergie est le tenseur asymétrique de Tetrode :

$$\mathrm{T}^{ij} = -\frac{ch}{2}\bar{\psi}[\partial^i]\beta^j\psi \tag{2}$$

($[\partial^i]$, opérateur du courant de Gordon; β^j, matrices de Petiau-Duffin-Kemmer; $i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$).

b. Que l'impulsion-énergie physique est (du_j, quadrivecteur élément de volume)

$$\text{(3)} \qquad P^i = \iiint T^{ij}\, du_j.$$

c. Que, pour une onde ψ ne dépendant du temps que par un facteur exp (i W t) (ce qui est notre cas), et pour une intégration à temps constant, l'impulsion-énergie longitudinale

$$\text{(4)} \qquad L^i = \iiint T^{ji}\, du_j$$

est, dans chaque élément de volume, colinéaire au courant du type Dirac : $i\,\bar{\psi}\beta^i\psi$.

d. Que les dix relations tensorielles de Franz ([6]) Kofink ([7]) sont vérifiées, ce qui entraîne en particulier l'expression de l'impulsion-énergie transversale

$$\text{(5)} \qquad T^i = P^i - L^i = -\iiint \partial_k \sigma^{ijk}\, du_j = \frac{1}{2}\iint \sigma^{ijk}\, ds_{jk}$$

ou, en langage prérelativiste, (1).

4. Il suit de ceci que la courbure que nous imposerons au faisceau monochromatique équivaut à filtrer les photons suivant leurs deux états de spin, d et g, ces deux états subissant des dérivés opposées parallèles à l'axe $z'\,z$. La condition imposée *a priori* de la conservation de la polarisation circulaire équivaut à dire que la succession des mesures des états de spin imposées par la succession des changements de direction du faisceau devra se borner à confirmer la mesure initiale, en séparant toujours davantage les populations d et g.

Tant qu'on ne cherche pas à connaître les nombres d'occupation des états d et g, les ondes correspondantes restent superposables en cohérence de phases; c'est ce qui a lieu dans un faisceau de polarisation elliptique ou linéaire.

D'autre part, nous allons voir que l'effet de séparation ci-dessus décrit ne devient notable qu'avec un changement de direction considérable du faisceau, de l'ordre de $2\,n\,\pi$, avec n assez grand.

5. Imaginons que le flux monochromatique de photons soit injecté par un guide d'ondes primaire de section rectangulaire constante $a \times b$, dans le guide d'ondes principal de section rectangulaire constante $a \times b_1$, $b_1 \gg b$; la direction de a sera celle de la contrainte courbant le faisceau dans le plan $z = 0$, et la direction de b et b_1 celle du degré de liberté permettant de mettre en évidence l'impulsion transversale concomitante (si elle existe).

Soit, dans le plan $z = 0$, r le rayon de courbure de la fibre moyenne du faisceau, $d\alpha$ l'angle de courbure élémentaire; σ désignant la valeur commune

(en lumière naturelle on polarisée rectiligne) des densités de spin des deux populations d et g, l'impulsion transversale **dT** par angle $d\alpha$ vaut, exactement comme dans l'expérience que nous avons définie pour l'électron [3],

(6) $$dT = \pm \sigma ab \, d\alpha = \pm N h ab \, d\alpha;$$

on a noté N le nombre commun des photons d et g par centimètre cube, $2 \pi h$ la constante de Planck. L'impulsion transversale τ par photon vaut donc $dT/a \, b \, r \, d\alpha$, ou

(7) $$\tau = \pm \frac{h}{r}.$$

Comme l'impulsion longitudinale par photon est $p = 2 \pi h/\lambda$ (λ, longueur d'onde), l'angle de dérive vaut $\tau/p = \pm \lambda/2 \pi r$, et par conséquent la séparation linéaire entre les faisceaux d et g :

(8) $$\Delta z = \frac{\lambda}{\pi} \int d\alpha.$$

Si donc l'effet inertial de spin du photon existe, on devra observer dans le faisceau sortant deux bandes marginales de sections $a \times \Delta z$ respectivement polarisées circulaires d et g. Pour avoir $\Delta z = 2 n \lambda$, il faudra que $\int d\alpha = 2 n \pi$.

6. Un résultat négatif de l'expérience pourrait être interprété soit comme une non-existence en général de l'effet inertial de spin, soit comme une non-existence limitée à la théorie du photon du fait de l'invariance de jauge.

Un résultat positif prouverait à la fois l'effet inertial de spin corollaire de l'asymétrie du T^{ij} physique, et la non-invariance de jauge de la théorie du photon.

8. *Sens de l'effet.* — Soit **t**, **n**, **b** le trièdre de Serret-Frenet d'un rayon du faisceau ($\mathbf{b} = \mathbf{t} \wedge \mathbf{n}$); les ondes lévogyres (spin $+ h$) seront déviées suivant $+ \mathbf{b}$, les ondes dextrogyres (spin $- h$) suivant $- \mathbf{b}$.

(*) Séance du 29 avril 1963.

[1] L. de Broglie, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, Paris, 1949, chap. VI, p. 65.

[2] J. M. Jauch et F. Rohrlich, *The theory of photons and electrons*, Cambridge (U.S.A.), Addison-Wesley, 1955, §§ 2-5, p. 31 et 2-8, p. 40.

[3] O. Costa de Beauregard, *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 200 et 16, 1962, p. 153; *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 466.

[4] Elles sont applicables à toutes les particules à spin animées d'une vitesse voisine de c, et notamment à la technique des accélérateurs circulaires.

[5] La propriété est rigoureuse pour des particules de masse propre nulle, extrêmement probable pour des particules de vitesse voisine de c (cas du photon de L. de Broglie).

[6] W. Franz, *Sitzungsberichte Bayerische Akad. Wiss.*, 3, 1935, p. 379.

[7] W. Kofink, *Ann. Physik*, 38, 1940, p. 565.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un dispositif capteur permettant la mesure précise d'un signal continu haute tension.* Note (*) de MM. **Jean Clot**, **Jean Fierro** et **Jean Lagasse**, transmise par M. Charles Camichel.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions décrit le principe d'un dispositif capteur haute tension, et indiqué les deux principales possibilités d'utilisation, soit comme élément de régulation d'une source haute tension, soit comme appareil de mesure. Les premiers résultats obtenus avec ce dispositif et que nous exposons dans la présente Note intéressent directement le deuxième aspect évoqué, c'est-à-dire les mesures en haute tension continue.

Soit C (*fig.* 1) une capacité haute tension dont le champ électrostatique est modulé à 100 % par un disque métallique M porté au potentiel de la masse et percé de deux trous diamétralement opposés. L'armature utile (1) de la capacité haute tension canalise, par l'intermédiaire de deux diodes semi-conductrices D_1 et D_2, une charge électrique positive ou négative dont la valeur est définie par le produit $C_{12}V$. C_{12} est le coefficient d'influence de l'électrode (1) sur l'électrode (2) à l'instant où le disque M dévoile entièrement l'armature utile. Les charges sont à la fréquence f définie par la vitesse de rotation du disque modulateur. Ainsi, le courant injecté dans le circuit d'intégration A a pour valeur

$$i_1 = C_{12} V f.$$

Parallèlement à ces opérations et en synchronisme avec la rotation du disque M, un ensemble B libère, à la fréquence f, une série de charges étalons dont la valeur unitaire est parfaitement connue, et directement fonction de la différence de potentiel de la source de référence E.

Le générateur B (*fig.* 2) se compose essentiellement d'un système électromécanique utilisant un relais « à mercure » (types Clare) assurant la décharge d'une capacité basse tension à air, C_e, dans le circuit d'intégration, après qu'elle ait été chargée à la différence de potentiel E de référence. Le courant ainsi défini a pour valeur

$$i_2 = E\ C_e f.$$

Par suite, lorsque la différence de potentiel aux bornes du circuit d'intégration est nulle,

$$C_{12} V f = E . C_e f,$$

d'où

$$V = E \frac{C_e}{C_{12}},$$

expression indépendante de la vitesse de rotation du moteur.

Il suffit donc d'asservir la source E au signal d'erreur obtenue aux bornes du circuit d'intégration pour que toute variation de la haute tension V, se transforme en variations de la source de référence dont la valeur mesure, à un facteur près, la différence de potentiel V.

En fait, et pour tenir compte de la sensibilité finie du système détecteur de zéro, on peut écrire :

e étant la sensibilité maximale de l'ensemble détecteur de zéro et R_g son impédance d'entrée,

$$e = R_g (C_{12} V f - C_e E f)$$

ou encore

$$V = \frac{e}{R_g f C_{12}} + \frac{C_e}{C_{12}} E,$$

l'expression $e/R_g f C_{12}$ devant évidemment être rendue négligeable devant $(C_e/C_{12})E$.

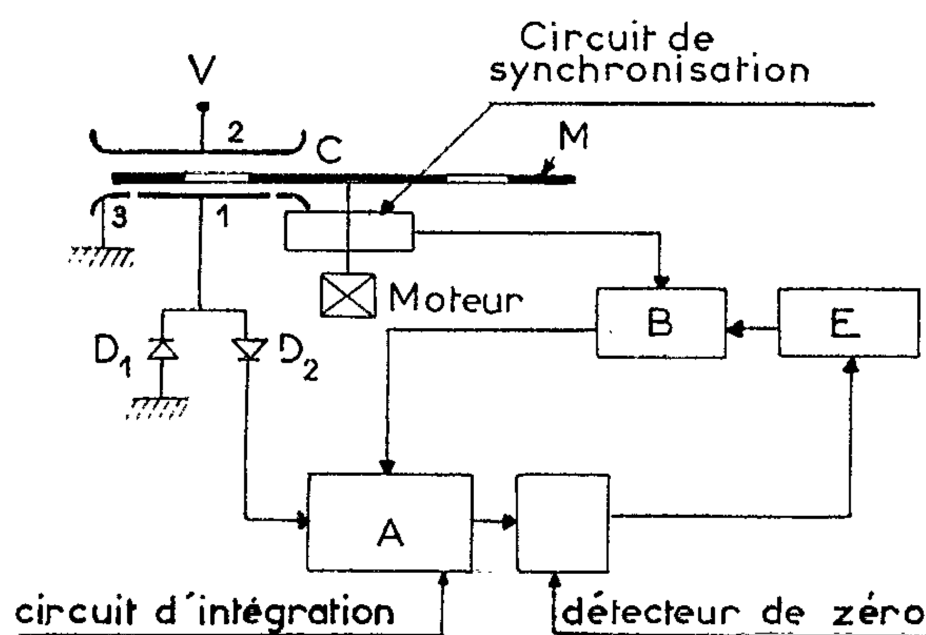


Fig. 1.

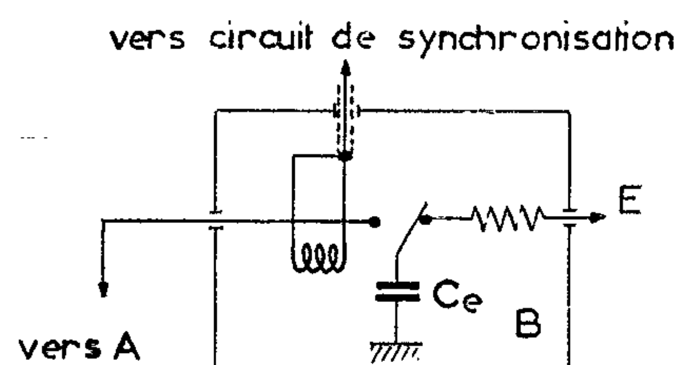


Fig. 2.

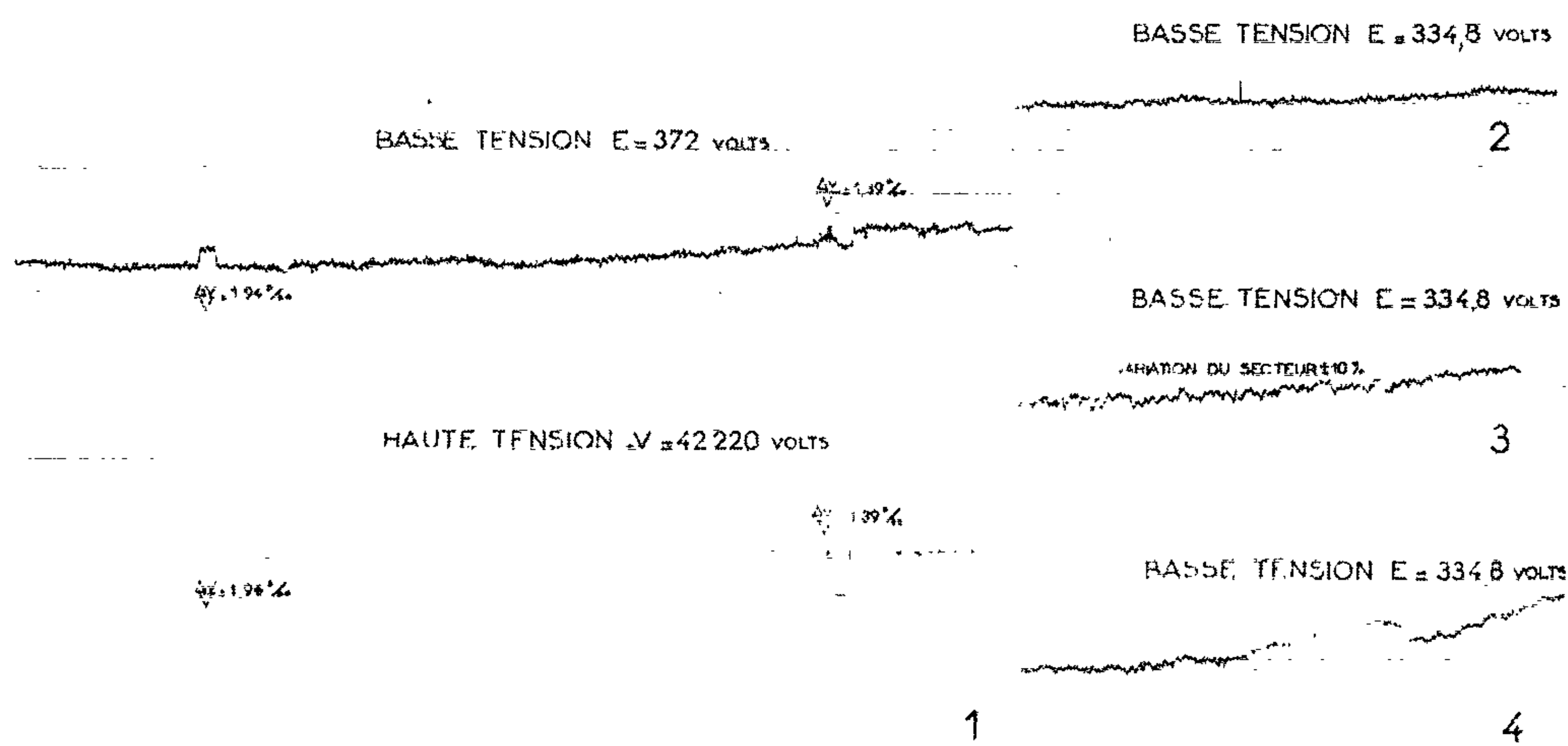


Fig. 3.

N° 1 : Enregistrement de la source de référence E et de la source haute tension V.

N° 2 : Enregistrement à débit nul de la différence de potentiel d'un générateur, type Samtron (50 kV, 0,5 mA).

N° 3 : Enregistrement à 430 μA du générateur précédemment utilisé.

N° 4 : Enregistrement de la source de référence E, lors de l'application d'un échelon de température de $\Delta\theta = -30°$ C.

Pour fixer les idées, calculons l'importance de ce terme dans le cas du voltmètre haute tension réalisé,

$$e = 1\,\text{mV},\qquad R_g \text{ équivalent} > 10^9\,\Omega,\qquad f = 100\ \text{Hz};$$
$$C_{12} \simeq 0,1\ \text{pF},\qquad C_e \simeq 10\ \text{pF},$$

il vient

$$V = 0,1 + 100\,E.$$

Le terme correctif est donc rendu négligeable.

L'appareil réalisé nous a permis d'obtenir les performances suivantes :

— Impédance vue de la source haute tension à mesurer supérieure à $10^{10}\,\Omega$;

— Gamme de mesure comprise entre 5 et 50 kV;

— Précision globale des mesures meilleure que 0,1 %.

Par ailleurs, les enregistrements 1, 2 et 3 correspondent aux relevés expérimentaux effectués dans les conditions suivantes :

N° 1 : Enregistrement de la source de référence E, et de la source haute tension V permettant de mettre en évidence la sensibilité de l'ensemble de détection.

L'enregistrement de la source haute tension a été obtenue à l'aide d'un pont diviseur à résistances bobinées de précision en opposition avec une source basse tension de référence.

La source haute tension utilisée était un générateur Sames 150 kV débitant un courant de 1 mA, celui-ci absorbé par le pont à résistances.

N° 2 : Enregistrement à *débit nul* de la tension fournie par un générateur Samtron (type 50 kV, 0,5 mA).

N° 3 : Même enregistrement que précédemment, mais pour un courant débité de 430 μA.

N° 4 : Enregistrement de la source de référence E, lors de l'application d'un échelon de température de $\Delta\theta = -30^{\circ}\text{C}$, les valeurs de la tension et du débit de la source haute tension étant les mêmes que dans l'expérience précédente. On note la présence d'une dérive voisine de 0,28 ‰ V/°C.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 896.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, I. N. S. E. E. H. T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse.*)

THÉORIE DES PLASMAS. — *Pénétration d'un faisceau neutralisé ions-électrons dans une barrière magnétique. Conditions portant sur la hauteur de la barrière.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dolique**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une des solutions envisagées pour emplir de plasma chaud une bouteille magnétique (en vue de la fusion nucléaire) est d'y injecter un faisceau d'ions de grande énergie ($\simeq$ 100 keV), puis de désorganiser celui-ci à l'intérieur. Une partie au moins des ions est alors piégée dans la bouteille, l'énergie cinétique ordonnée que ceux-ci possédaient dans le faisceau étant transformée en l'énergie désordonnée, thermique, souhaitée (100 keV $\simeq$ 1 milliard de °K). Mais, si les ions peuvent être piégés, c'est que leur rayon de giration est petit devant les dimensions de la bouteille ($\rho_i \simeq 5$ mm pour des protons de 100 keV, dans 10 T); seuls, les ions incidents ne peuvent donc pénétrer : ils sont réfléchis. A la suite d'un brevet français (1), on a pensé, dans différents laboratoires, tourner cette difficulté en neutralisant le faisceau d'ions à l'aide d'électrons. On tente ici d'analyser théoriquement la pénétration du faisceau neutralisé dans une barrière magnétique avec gradient. Dans cette première Note, on met en évidence des conditions *nécessaires* de pénétration, reliant les paramètres qui définissent le faisceau (densité $n_i = n_e = n$, vitesse $v_i = v_e = v$, dimension géométrique), à la hauteur B_0 de la barrière magnétique. Une Note ultérieure fera apparaître une condition supplémentaire portant sur le gradient du champ magnétique.

L'idée de neutraliser le faisceau d'ions incident repose sur l'image suivante : lors de la pénétration dans la barrière de champ magnétique transverse (*fig.* 1), une séparation de charge partielle se produit, créant un champ de polarisation **E**, perpendiculaire à **B** et à la vitesse **v** du faisceau, dont l'effet annule celui de la force magnétique : $\mathbf{E} = -\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$. Cette représentation conduit immédiatement à une relation nécessaire entre les paramètres du faisceau (supposé plat) : densité $n_i = n_e = n$, vitesse $v_i = v_e = v$, épaisseur d, et la hauteur B de la barrière magnétique. Soit δ l'épaisseur des couches d'ions et d'électrons, on a

$$E = \frac{en}{\varepsilon_0}\delta = vB$$

et, comme $\delta < d$,

$$n > \frac{\varepsilon_0 v B}{ed}. \tag{1}$$

Une telle image néglige nombre de phénomènes et, en particulier, l'« *épluchage* », par **B**, des électrons et des ions situés sur les bords du faisceau (où **E** ne contrebalance plus $\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$, comme dans la partie centrale, neutre).

Pour essayer de tenir compte de cet épluchage, on a étudié, avec un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, les *trajectoires individuelles*. On envisage (*fig.* 2) un faisceau mélangé ions-électrons plat, sans agitation thermique, neutre en charge ($n_i = n_e = n$) et en courant ($v_i = v_e = v$) qui aborde, en $z = 0$, une barrière de champ magnétique transverse, de hauteur B_0, présentant un gradient sur une longueur $g \ll \rho_i$. L'« épluchage » du faisceau affecte d'abord les électrons, dont le rayon

de giration ρ_e est plus petit. C'est cette *première phase* de la pénétration, phase d'« *épluchage* » *électronique* qu'on va étudier d'abord. On peut supposer que les ions continuent leur chemin très peu déviés ($\rho_i \gg \rho_e$). Un électron situé, en amont, à la partie supérieure du faisceau ($x = d$, *fig.* 2), qui pénètre dans la barrière magnétique, ne voit aucun champ électrique (le faisceau, sous lui, est globalement neutre) : il est dévié par **B** comme s'il était libre. Au contraire, un électron situé, en amont, à la partie inférieure du faisceau ($x = 0$), laisse sous lui, lorsqu'il est dévié, une couche d'ions d'épaisseur x. Comme tous les électrons « *intérieurs* », qui ne quittent pas le faisceau d'ions et restent dans une région approximativement neutre (hachurée sur la figure 2), il subit le champ **E** créé par la couche inférieure d'ions, et par les électrons, « *extérieurs* », qui ont quitté le faisceau. Tant que $x \ll d$, on peut admettre que ce champ est de la forme

$$\mathbf{E} = \frac{en}{\varepsilon_0}[x\,\mathbf{e}_x + (z - vt)\,\mathbf{e}_z]\,f(z),$$

où $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_z$ sont les vecteurs unitaires de Ox et de Oz respectivement, et où $f(z)$ décroît à partir de $f(0) = 1$ au fur et à mesure que le faisceau perd des électrons extérieurs [on verra plus loin qu'il les a tous perdus lorsque B atteint la valeur B_0; **E** n'est plus dû alors qu'à la couche d'ions inférieure : $f(g) = 1/2$].

Le paramètre qui détermine l'allure des trajectoires électroniques est $\lambda = \omega_{p_e}/\omega_e$ ($\omega_p = [en/\varepsilon_0 m_e]^{1/2}$ pulsation plasma, $\omega_e = eB_0/m_e$ pulsation cyclotron, électroniques).

Pour $\lambda < \lambda_c \simeq 0{,}45$ [2], tous les électrons sont réfléchis (*fig.* 3 *a*).

Pour $\lambda > \lambda_c$, les électrons intérieurs ne sont pas réfléchis et oscillent autour de trajectoires d'équilibre qui, pour $z > g$, sont déplacées de $\delta = 2\,\rho_e/\lambda^2$ par rapport aux trajectoires amont (*fig.* 3 *b*). Les électrons qui occupaient, en amont, la couche supérieure d'épaisseur δ, quittent le faisceau (électrons « extérieurs ») et sont progressivement réfléchis entre $z = 0$ et $z = g$. Le faisceau perd donc une fraction $\delta/d = 2\,\rho_e/\lambda^2 d$ de ses électrons lors de la pénétration dans la barrière.

Cette description fait apparaître deux conditions nécessaires pour la pénétration du faisceau neutralisé

$$(2) \qquad \lambda > \lambda_c = 0{,}45, \qquad \text{soit} \quad n > \frac{\varepsilon_0}{m_e}\lambda_c^2 B_0^2 = 2 \times 10^{18}\, B_0^2$$

et

$$(3) \qquad \frac{\delta}{d} = \frac{2\rho_e}{\lambda^2 d} \ll 1, \qquad \text{soit} \quad \frac{nd}{v} \gg \frac{2\,\varepsilon_0}{e} B_0 = 1{,}1 \times 10^{8}\, B_0;$$

(2) (qui s'écrit encore $B_b > \sqrt{2}\,\lambda_c B_0 = 0{,}64\ B_0$, où B_b est le champ Brillouin du faisceau) n'implique que la hauteur B_0 de la barrière magnétique et la densité n; (3) [qui ne diffère de (1) que par un facteur 2, et qui s'écrit encore $B_p \gg \beta^2 B_0$, où B_p est le champ propre du faisceau — champ sur

le bord — et $\beta = v/c$] implique en outre l'énergie des particules incidentes et la dimension géométrique du faisceau. Pour un faisceau donné, (2) et (3) imposent des bornes supérieures à B_0 ; (2) est alors la condition la

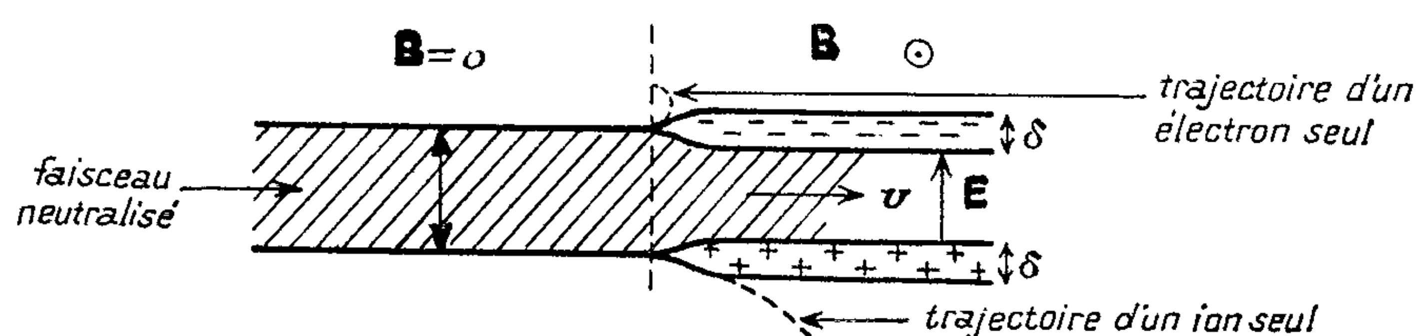


Fig. 1.

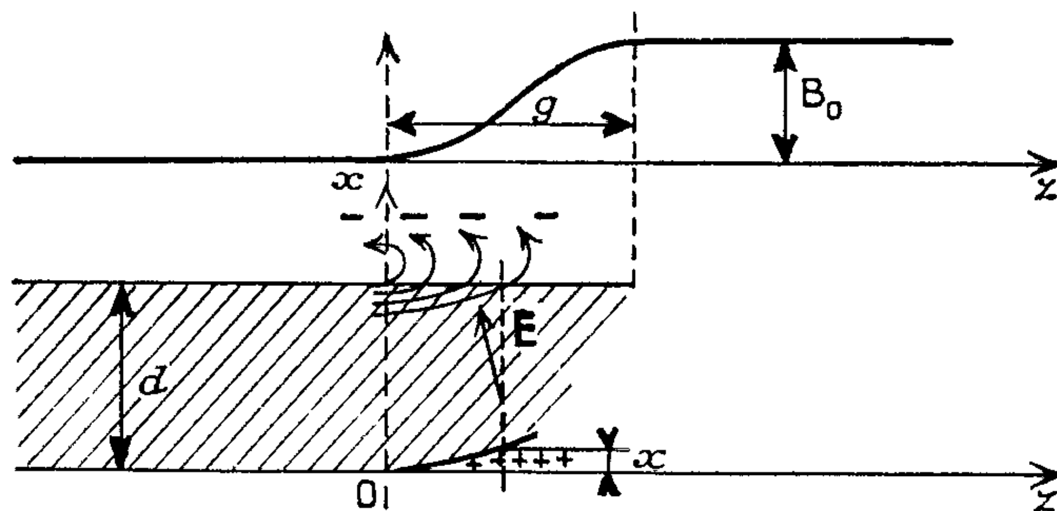


Fig. 2.

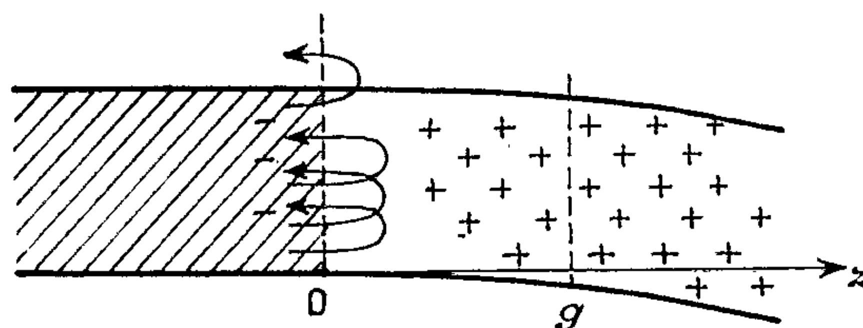


Fig. 3.

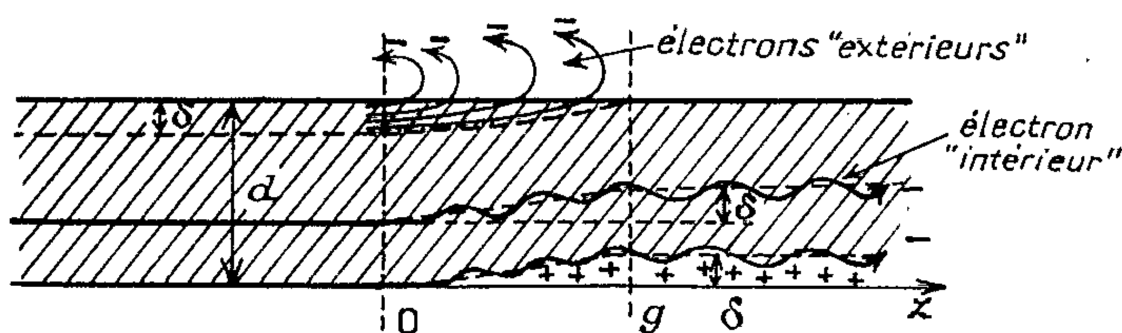


Fig. 4.

plus sévère si $A^{3/4}\ \mathfrak{P}^{1/2} < 5 \times 10^{-5}$ perv$^{1/2}$, où $\mathfrak{P}$ est la pervéance du faisceau d'ions, A le nombre de masse des ions.

Une fois franchie la zone ($0 < z < g$) de montée du champ magnétique (et tant que $z \ll \rho_i$), le *champ électrique de polarisation* **E** prend dans la

zone neutre (c'est-à-dire dans tout le faisceau, exceptée la couche inférieure d'ions) la valeur moyenne

$$\mathbf{E} = \frac{en}{2\varepsilon_0}\partial \mathbf{e}_x = \frac{en\rho_e}{\varepsilon_0\lambda^2}\mathbf{e}_x = v\mathrm{B}_0\mathbf{e}_x = -\mathbf{v}\wedge\mathbf{B}_0$$

qui correspond à l'équilibre.

Application numérique. — Faisceau de 100 mA de protons à 50 keV, $d = 1$ cm (expériences faites au Centre de Physique électronique et corpusculaire de la C. S. F., à Orsay)

$$\mathrm{A}^{\frac{3}{4}}\mathcal{L}^{\frac{1}{2}} = 9{,}5\times10^{-5}\,\mathrm{perv}^{\frac{1}{2}} \sim 5\times10^{-5}\,\mathrm{perv}^{\frac{1}{2}};$$

(2) et (3) imposent à B_0 des bornes supérieures voisines,

$$(2) \Rightarrow \mathrm{B}_0 < 3{,}6\times10^{-2}\,\mathrm{T}, \qquad (3) \Rightarrow \mathrm{B}_0 \lesssim 7{,}5\times10^{-2}\,\mathrm{T}.$$

Pour $\mathrm{B}_0 = 5\times10^{-3}$ T, le faisceau neutralisé perdra, à son entrée dans la barrière magnétique, environ 7 % de ses électrons.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) H. Leboutet et G. Dube, Brevet français n° 1.237.825 du 23 juin 1959 (Brevet américain demandé, n° provisoire 33.004).

(2) $\lambda_c = \cos\alpha_0$, où α_0 est racine de $\alpha_0 = \mathrm{tg}\,\alpha_0$.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *A propos du système de bandes floues émis par des réactions lumineuses du tétrachlorure d'étain.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Pascal Deschamps** et **Louis Marsigny**, présentée par M. Georges Champetier.

Avec les atomes d'azote et d'hydrogène activés, avec les produits de la décomposition de l'eau par décharge électrique, le tétrachlorure d'étain donne une flamme bleu intense, dont le spectre contient une série de bandes floues superposées à un fond continu; ces bandes, attribuées d'abord à Sn_2, appartiendraient à un émetteur polyatomique, très probablement $SnCl_2$.

Faisant réagir du tétrachlorure d'étain avec des atomes d'azote activé, R. J. Strutt et A. Fowler ont découvert en 1912 une série de bandes floues situées dans le bleu et accompagnées d'un fond continu, sans chercher à en connaître l'émetteur [1]. D'autres auteurs ont depuis recommencé les expériences précédentes, mais ils n'ont observé entre 4 000 et 5 000 Å qu'un fond absolument continu. Nous avons étudié les réactions lumineuses particulièrement vives que $SnCl_4$ est susceptible de donner avec les atomes d'azote et d'hydrogène activés : sans difficulté, nous avons enregistré un système de bandes non dégradées tout à fait semblable à celui de Strutt et Fowler mais plus étendu; nous l'appellerons système X; les 27 bandes régulièrement espacées sont superposées à un fond continu qui les borde des deux côtés (*fig.* 1 *a* et 2); nous avions attribué cette émission à Sn_2 [2]. Ne pouvant avoir de preuves mathématiques puisque nous n'avions pu accéder à une quelconque structure, nous avions été amenés à cette conclusion par élimination successive des émetteurs possibles, écartant résolument les radicaux polyatomiques à cause du caractère généralement complexe de leurs spectres.

Nous avons cerné davantage le problème en étudiant :

— les réactions de $SnCl_4$ avec l'azote activé.

Nous avons recommencé les expériences préliminaires mais en utilisant un spectrographe plus dispersif : la fente d'entrée du « Hilger large glass spectrograph » (dispersion moyenne à 4 500 Å : 7,5 Å/mm) était extrêmement fine, ce qui nous a conduit à effectuer une pose de 70 h. Malheureusement les bandes photographiées ont gardé la même apparence continue : la structure est resserrée ou particulièrement compliquée, de toute façon inhabituelle pour une molécule diatomique.

Nous avions signalé que les réactions avec l'azote activé s'accompagnent de l'émission d'une luminescence dans le piège à azote liquide destiné à protéger les pompes; celle-ci est exactement de la même couleur que la flamme et approximativement 50 fois plus intense : son spectre est qualitativement le même que celui qui provient de la chambre réactionnelle à l'exception des 1er et 2e systèmes positifs de l'azote : l'excitation du radical SnCl est beaucoup plus considérable : les deux bandes (10, 10)

de la transition ($A^2\Delta - X^2\Pi$) sont nettement visibles sur nos plaques; probablement par insuffisance du temps de pose (3 h), nous n'avions pas observé l'émission du système ($B^2\Sigma - X^2\Pi$) de SnCl dans la chambre réactionnelle, par contre la luminescence du piège permet son enregistrement en 10 mn (*fig.* 1 *b*). Mais les bandes X émises par cette flamme atomique déplacée ne sont pas davantage résolues à la température de l'azote liquide qui aurait pu faciliter l'observation d'une structure; le

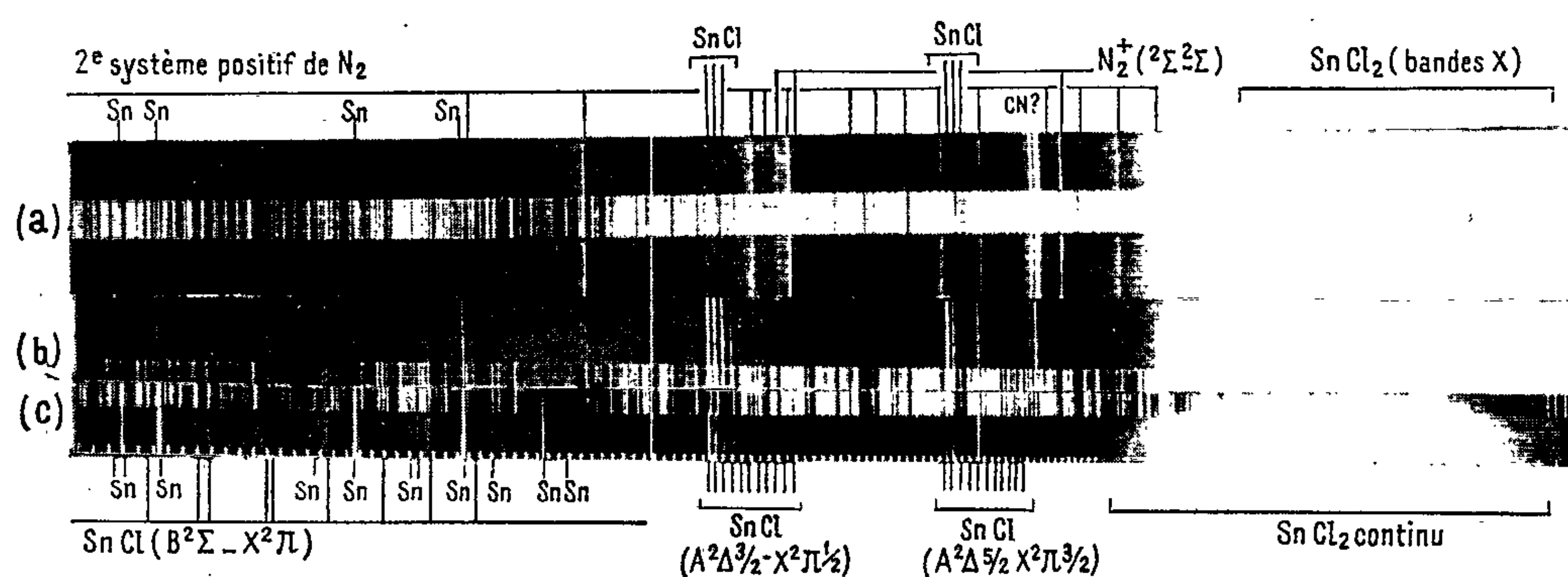


Fig. 1.

a. Spectre de la luminescence produite dans la réaction $SnCl_4$ + N.
Les bandes X ne sont pas visibles sur cette reproduction.
b. Spectre de la flamme atomique $SnCl_4$ + N déplacée dans le piège à azote liquide.
c. Spectre de la décharge électrique dans la vapeur de $SnCl_4$.

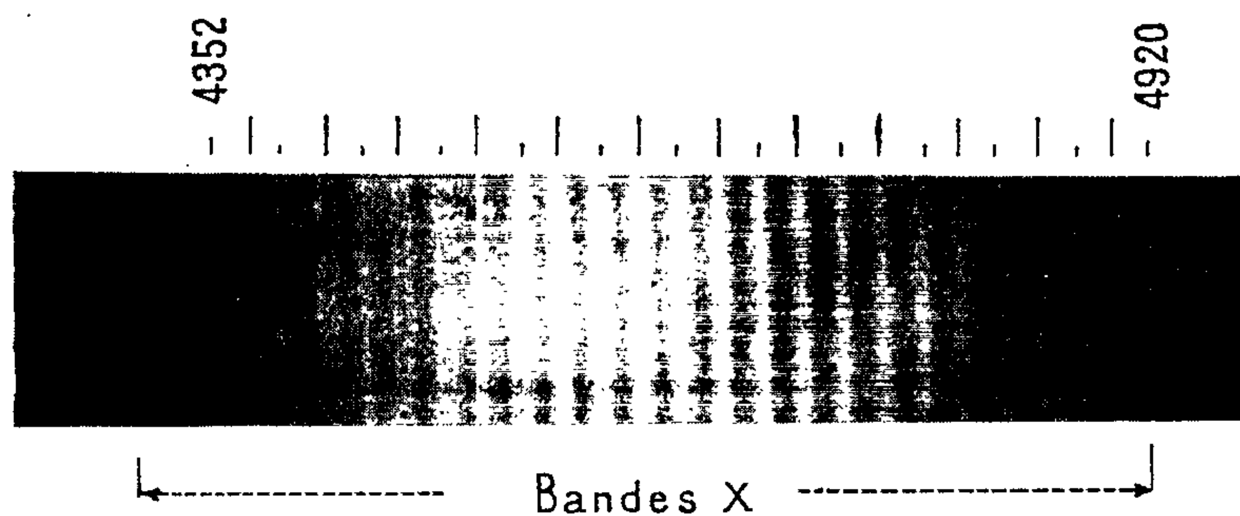


Fig. 2. — Agrandissement du système de bandes X.

phénomène de dissociation qui produit le fond continu attaché aux bandes X, a lieu aussi à — 195°C.

— les réactions de $SnCl_4$ avec les produits de la décomposition de l'eau par décharge électrique (p_{H_2O}).

La flamme assez lumineuse, du même bleu que précédemment, emplit toute la chambre réactionnelle; le spectre ne contient que le système de bandes X et son fond continu sans même comprendre de raies de l'étain.

— les réactions de $SnBr_4$ avec les atomes d'azote activé.

Le bromure stannique a été préparé par combinaison directe des éléments (É 220°C).

En présence d'atomes d'azote activé, les réactions sont très peu lumineuses, une pâle lueur verte emplit la chambre réactionnelle, nous n'avons obtenu qu'une émission très peu marquée de SnBr, les 1er et 2e systèmes positifs de l'azote et des raies de l'étain.

L'absence du fond continu et des bandes X extrêmement intenses dans le visible au cours de la réaction du tétrachlorure nous permet d'écarter la possibilité de l'émission de Sn_2 que nous avions envisagée précédemment.

L'identité du système de bandes X dans les réactions du tétrachlorure d'étain avec N, H et $p_{H,O}$ indique que l'émetteur ne contient que Sn et Cl; cet halogénure est très vraisemblable : par arrachement d'atomes de chlore à $SnCl_4$, on arrive aux molécules $SnCl_3$, $SnCl_2$, SnCl. Les états énergétiques de SnCl sont bien répertoriés : $X^2\Pi$, $A^2\Delta$, $B^2\Sigma$, $C^2\Pi$: aucune transition entre ces états ne semble pouvoir produire ces bandes inconnues; SnF possède des états correspondants et en outre un état $N^2\Sigma$ dont l'équivalent pour SnCl n'a pas été trouvé : mais la présence du continuum qui est attaché aux bandes X implique une décomposition et SnCl devrait conduire à l'observation de raies de Sn, facilement excitables, ce qui n'est pas le fait des réactions de H et $p_{H,O}$. L'émission continue ainsi que le système X n'appartiennent donc pas à SnCl, mais il nous semble particulièrement raisonnable de l'attribuer à $SnCl_2$ (à tout le moins à Sn_xCl_y avec x et y différents de 1). Le spectre de la décharge électrique à travers la vapeur de $SnCl_4$ ne contient pas les bandes X, mais le fond continu, car les conditions particulièrement brutales de la décharge provoquent la décomposition totale de $SnCl_2$ en SnCl (*fig.* 1 *c*). Par un adoucissement des caractéristiques de la décharge, nous parviendrons sans doute à prévenir cette dissociation et à observer les bandes X par ce nouveau moyen.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) R. J. STRUTT et A. FOWLER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 86, 1912, p. 105.
(2) G. PANNETIER et P. DESCHAMPS, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 517.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5*e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Conductivité thermique des composés* $CdSnAs_2$, $CdGeAs_2$, $ZnSnAs_2$ et $ZnGeAs_2$. Note (*) de M. **Patrick Leroux-Hugon**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Résultat de mesures de conductivité thermique effectuées sur quatre composés ternaires semi-conducteurs. Discussion des mécanismes de conduction, et en particulier explication quantitative des variations de conductivité thermique associées à la transformation ordre-désordre du composé $ZnSnAs_2$.

La présente Note est consacrée aux propriétés thermiques des arséniures ternaires $Cd\,Sn\,As_2$, $Cd\,Ge\,As_2$, $Zn\,Sn\,As_2$ et $Zn\,Ge\,As_2$ dont les propriétés semi-conductrices ont déjà été étudiées dans une Note précédente [1]. Ces composés se distinguent des composés binaires isoélectroniques, tels que InAs et GaAs, par une conductivité thermique notablement plus faible malgré la similarité des structures et des masses atomiques [[2], [3]].

La conductivité thermique de ces composés a été mesurée en fonction de la température par la méthode des fluxmètres ($100^\circ K \leq T \leq 350^\circ K$) et par la méthode de diffusivité ($320^\circ K \leq T \leq 700^\circ K$). Ces méthodes ont été décrites par G. Weill [4], et l'on a vérifié que les résultats des deux mesures coïncidaient bien.

La mobilité des porteurs de charge étant généralement faible dans ces composés, la seule contribution importante à la conductivité K est due aux vibrations du réseau (conductivité thermique de réseau K_R). On doit excepter le cas de $CdSnAs_2$ de type *n* (mobilité des électrons de l'ordre de 4 000 $cm^2/V.s$), pour lequel la conductivité thermique électronique $K_{él}$ devient importante. On peut calculer cette contribution par la relation

$$K_{él} = \mathcal{L}\sigma T,$$

où σ est la conductivité électrique, T la température absolue et où le nombre de Lorentz $\mathcal{L}$ dépend du mécanisme de dispersion des électrons [5] :

$$\mathcal{L} = \frac{k^2}{e^2}\left(r + \frac{5}{2}\right)$$

(*k*, constante de Boltzmann; *e*, charge de l'électron). Nous avons choisi $r = -1/2$, en accord avec les résultats de mesures électriques (effet Seebeck et M. T. E. à température ambiante), et calculé, en fonction de la température, la conductivité thermique électronique $K_{él}$. La figure 1 donne le résultat des mesures de K, du calcul de $K_{él}$, et de leur différence $K - K_{él} = K_R$.

La conductivité thermique de réseau, dans le domaine de température considéré, est généralement limitée [5] par les processus anharmoniques

(diffusion « Umklapp » à trois phonons), ce qui conduit à la formule

$$(1)\quad \begin{cases} K = K_0 f\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \\ f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \simeq \frac{\theta_D}{T} \qquad \text{pour} \quad T > \theta_D \\ f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \simeq \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \exp\left(\frac{\theta_D}{bT}\right) \qquad \text{pour} \quad T \ll \theta_D. \end{cases}$$

Ici θ_D est la température de Debye et K_0 une constante qui s'exprime en fonction de θ_D et du paramètre d'anharmonicité γ. Cette relation s'applique bien au cas des composés III-V.

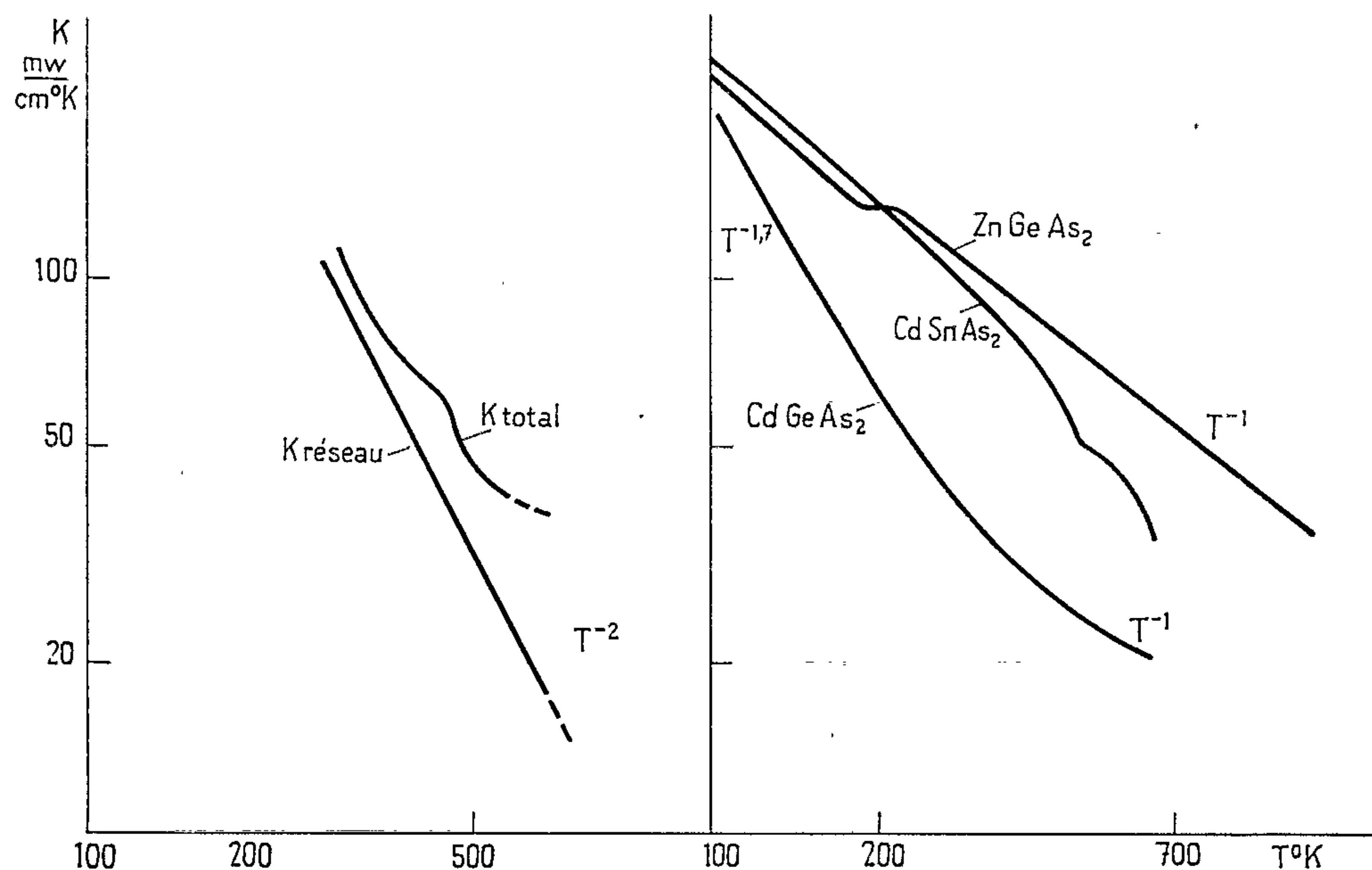


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Conductivité thermique $CdSnAs_2$.

Fig. 2. — Conductivité thermique d'arseniures ternaires.

Les figures 1, 2 et 3 représentent la conductivité thermique de réseau des quatre composés ternaires en fonction de la température. L'allure de ces courbes montre que la relation (1) semble bien vérifiée. Pour préciser cette interprétation, il faudrait connaître exactement la température de Debye θ_D. On peut estimer la valeur de ce paramètre à partir de la température de fusion (formule de Lindeman); ce calcul assignerait alors au paramètre de Grüneisen γ une valeur $\gamma > 2$, plus élevée que celle qui est généralement adoptée.

Par ailleurs, dans certains cas ($CdSnAs_2$ et $ZnSnAs_2$ ordonné, à haute température), la courbe K_R (T) est de la forme

$$(2)\quad K_R \propto T^{-2},$$

ce qui correspondrait aux processus anharmoniques à quatre phonons envisagés par Peierls ([6]).

Nous avons plus particulièrement étudié le cas du composé $ZnSnAs_2$ qui subit une transformation ordre-désordre.

A haute température (775°C > t > 700°C), ce composé a la structure de la blende de zinc, les atomes de zinc et d'étain occupant statistiquement les sites métalliques du réseau. Pour t < 700°C le composé prend la structure de la chalcopyrite; les atomes de zinc et d'étain occupent alors des

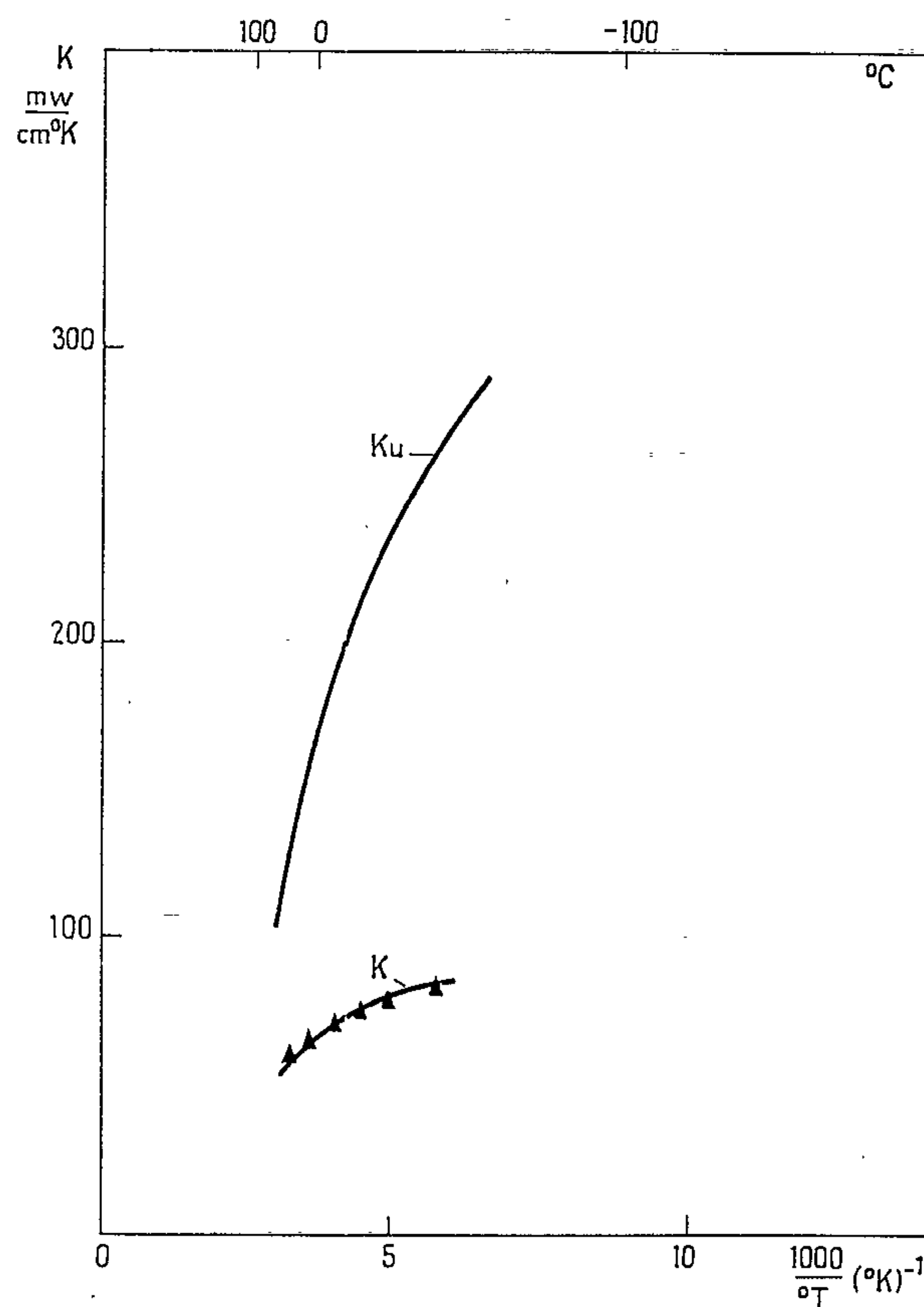


Fig. 3. — Conductivité thermique $ZnSnAs_2$ ordonné et désordonné.
K_u, $ZnSnAs_2$ ordonné;
K, $ZnSnAs_2$ désordonné (valeur expérimentale);
Δ, $ZnSnAs_2$ désordonné (valeur calculée).

positions distinctes de la maille, le paramètre de réseau restant le même (a = 5,85 Å) ([3]). Cette transformation affecte la conductivité thermique, qui est considérablement réduite dans le composé désordonné (*fig.* 3).

Nous pouvons interpréter ce phénomène en supposant qu'au mécanisme de dispersion ordinaire des phonons s'ajoute une dispersion due aux défauts du réseau. La conductivité thermique du réseau perturbé K doit alors être reliée à la conductivité thermique du réseau non perturbé K_u par la

relation ([5]) :

$$K = K_u \frac{w_0}{w_D} \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{w_D}{w_0}\right)$$

Ici w_D est la fréquence limite de Debye ($h\, w_D = k\, \theta_D$); w_0, qui a les dimensions d'une fréquence, décrit l'influence des défauts de réseau et peut être calculé dans le cas où la seule perturbation apportée est celle due à la différence de masse des atomes occupant des sites cristallographiques identiques; dans ce calcul interviennent la température de Debye et la vitesse du son dans le matériau considéré.

Selon cette théorie, la conductivité thermique du réseau perturbé ($ZnSnAs_2$ désordonné) doit se déduire de celle du réseau non perturbé ($ZnSnAs_2$ ordonné) par la relation précédente, qui peut être mise sous la forme

$$(3) \qquad K = \sqrt{K_u}\, b \operatorname{tg}^{-1} \frac{\sqrt{K_u}}{b},$$

b étant une constante qui dépend de la température de Debye et de la vitesse du son dans le matériau. On a calculé la valeur de b en ajustant un des points de la courbe expérimentale : $3{,}9 \leqq b \leqq 4{,}0$. La formule (3) permet alors de calculer des valeurs de K qui coïncident avec les valeurs expérimentales à la précision des mesures près. Par ailleurs, il est possible de faire un calcul approché de b à partir d'estimations de la température de Debye et de la vitesse du son. On trouverait ainsi $b = 5{,}2$, en accord raisonnable, eu égard aux approximations faites, avec la valeur ci-dessus.

(*) Séance du 17 avril 1963.

([1]) P. Leroux-Hugon, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 118.

([2]) W. Spitzer, J. Wernick et R. Wolfe, *Solid State Electronics*, 2, 1961, p. 96.

([3]) D. Gasson, P. Holmes, I. Jennings, B. Marathe et J. Parrot, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1291.

([4]) G. Weill, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 95 A; J. Gatecel et G. Weill, *Ibid.*, 23, 1962, p. 95 A.

([5]) J. Drabble et H. Goldsmid, *Thermal Conduction in Semi-conductors*, Pergamon Press, Oxford, 1961.

([6]) R. Peierls, *Quantum theory of solids*, Clarendon Press, Oxford, 1956.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Essai de détermination, sur échantillon trempé, de la loi de variation avec la température, du degré d'ordre dans l'alliage or-cuivre de composition stœchiométrique* $AuCu_3$. Note (*) de MM. **Michel Gantois** et **Antoine Pianelli**, présentée par M. Jean Laval.

La trempe ne conserve qu'en partie l'état de désordre partiel établi par maintien de l'alliage, jusqu'à équilibre, à une température comprise entre 150°C et la température critique. En utilisant des conditions de refroidissement différentes on obtient différentes courbes de variation apparente du degré d'ordre en fonction de la température. Aux vitesses de refroidissement élevées, ces courbes paraissent tendre vers une courbe limite qui correspondrait aux véritables états d'équilibre.

L'alliage de composition stœchiométrique $AuCu_3$ a été préparé par fusion sous vide, dans un tube de Vycor, d'or à 99,99 % et de cuivre électrolytique à 99,99 %. Il est homogénéisé par chauffage pendant 300 h à 750°C puis pulvérisé à la lime. Les grains de lime sont séparés à l'aimant. La poudre d'alliage est tamisée au tamis 250 (40 μ) puis frittée par compression sous la forme d'un parallélépipède de $13 \times 13 \times 5$ mm³. Le fritté est soumis à un recuit de recristallisation de 5 jours à 500°C. Le traitement de mise en ordre est effectué dans un four vertical en atmosphère d'hydrogène. L'échantillon en contact avec le thermocouple pendant toute la durée du recuit est ensuite trempé très rapidement dans un bac solidaire du four. La régulation du four permet de stabiliser la température de l'échantillon à ± 1°C près.

La détermination du paramètre d'ordre à grande distance S défini par Bragg et Williams [1] se fait par mesure du rapport de l'intensité de la raie de surstructure (201) à celle de la raie fondamentale (200). Nous utilisons pour cela le goniomètre de Berthold. La radiation K_α du colbalt est monochromatisée à l'aide d'une lame de quartz courbe et focalisée sur la fente d'un compteur semi-proportionnel. Des diaphragmes convenables permettent d'irradier un élément de surface d'échantillon de 10×10 mm². La mesure de l'intensité intégrale est effectuée à l'aide d'un numérateur. L'évaluation du fond continu se fait par comptage en deçà et au-delà de la position de la raie. On soustrait l'intensité de fond de l'intensité totale réfléchie autour de la position de réflexion sélective.

L'expression du paramètre d'ordre S en fonction du rapport d'intensité s'écrit :

$$S^2 = \frac{I_{201}}{I_{200}} \frac{\left[n\left(\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta . \cos\theta}\right)\exp - 2M\right]_{200} F^2_{200}}{\left[n\left(\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m . \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta . \cos\theta}\right)\exp - 2M\right]_{201} F^2_{201}},$$

I_{201}/I_{200} est le rapport d'intensités mesuré, n le facteur de multiplicité; θ_m, l'angle de réflexion sélective du monochromateur; θ, l'angle de réflexion

sélective de l'alliage; $M = (8\pi^2/3\lambda^2)\,\overline{u}^2 \sin^2\theta$, le facteur de température; $\overline{u}^2$, la moyenne quadratique du déplacement d'agitation thermique; F, le facteur de structure des raies utilisées calculé à partir des facteurs de diffusion $f_0 - \Delta_f$ des atomes; Δ_f est la correction due à l'effet de dispersion qui dépend de la longueur d'ondes λ du rayonnement monochromatique utilisé. Nous déterminons $\overline{u}^2/\lambda^2$ en mesurant le rapport d'intensités des raies fondamentales (200) et (220). On a en effet :

$$\frac{\overline{u}^2}{\lambda^2} = \frac{\mathrm{Log}\left[\dfrac{I_{200}}{I_{220}}\,\dfrac{\left[\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m.\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta.\cos\theta}\times n\times F^2\right]_{220}}{\left[\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m.\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta.\cos\theta}\times n\times F^2\right]_{200}}\right]}{\dfrac{16\pi^2}{3}(\sin^2\theta_{220}-\sin^2\theta_{200})}.$$

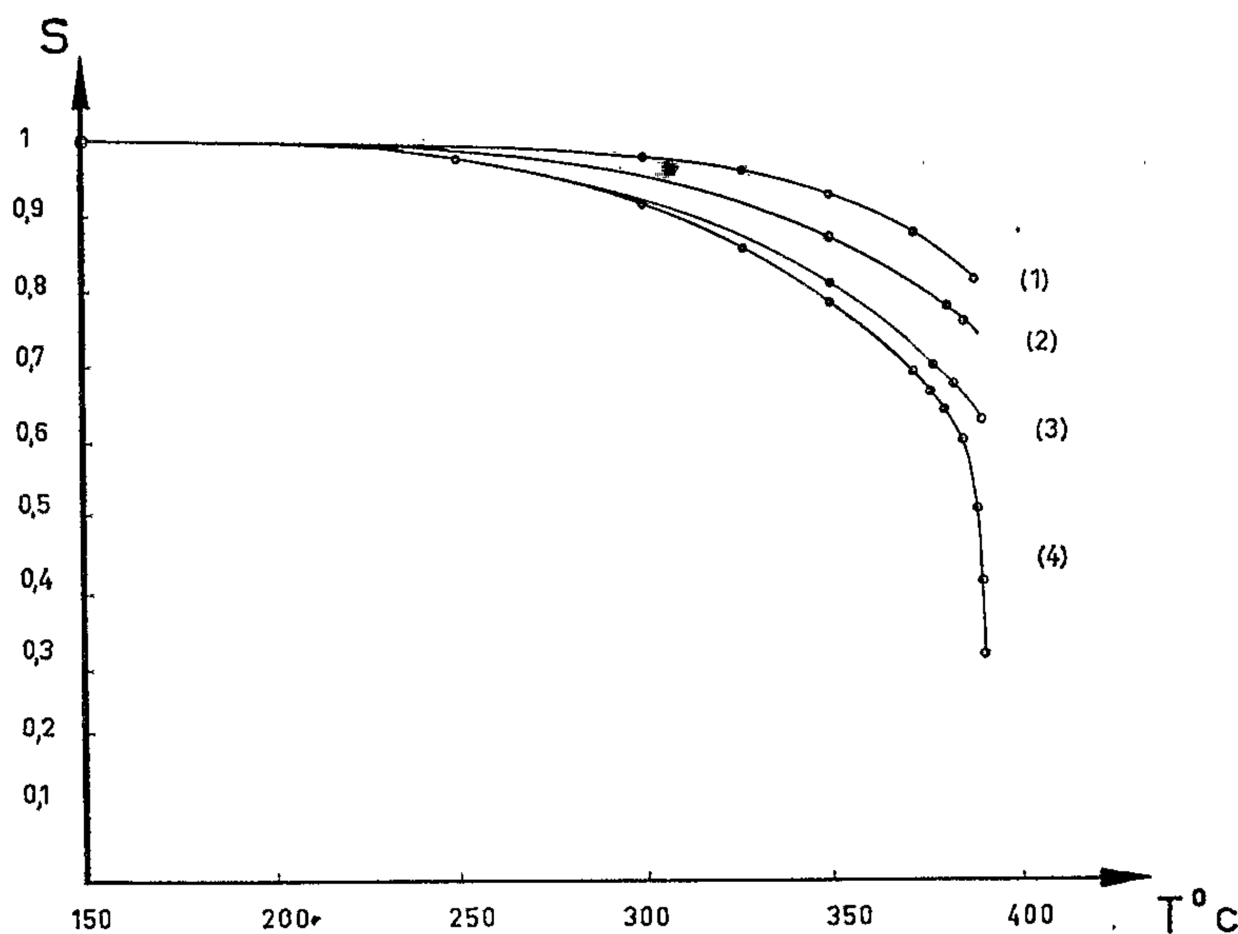


Fig. 1. — Courbes de variations, en fonction de la température, du degré d'ordre S de $AuCu_3$ mesuré sur un échantillon trempé à différentes vitesses de refroidissement.
(1) Refroidissement en ampoule de pyrex scellée sous vide : $v_R \neq 0{,}5^\circ C/s$.
(2) Trempe dans l'huile de vaseline : $v_R = 23^\circ C/s$.
(3) Trempe dans l'eau maintenue à 95°C : $v_R = 66^\circ C/s$.
(4) Trempe dans l'eau maintenue à 20°C : $v_R = 220^\circ C/s$.
v_R désigne la vitesse moyenne de refroidissement entre 380 et 250°C.

Nous trouvons $\overline{u}^2/\lambda^2 = 0{,}012\,80$ à la température ambiante.

La correction d'extinction primaire et secondaire a été déterminée sur un échantillon qui, mis en équilibre à la température de 150°C, présente un degré d'ordre très voisin de 1. La comparaison de la valeur expérimentale du rapport I_{201}/I_{200} à la valeur calculée dans ces conditions particulières permet de normaliser les valeurs expérimentales en leur appliquant une correction de 7 %.

Nous avons effectué les trempes dans des conditions différentes qu'on peut caractériser par la vitesse moyenne de refroidissement réalisée dans l'intervalle de températures 380-250°C :

— trempe dans l'eau à 25°C : $v_R = 220°C/s$;

— trempe dans l'eau à 95°C : $v_R = 66°C/s$;

— trempe dans l'huile à 25°C : $v_R = 23°C/s$;

— trempe à l'air de l'échantillon placé dans une ampoule de pyrex : 0,5°C/s environ.

Les courbes de la figure 1 représentent les variations du degré d'ordre S en fonction de la température de début de trempe. On voit que l'état de désordre partiel établi à haute température n'est que très partiellement conservé par trempe jusqu'à la température ordinaire tant que la vitesse de refroidissement est faible. Il semble qu'aux vitesses de refroidissement élevées les courbes tendent vers une courbe limite qui serait la véritable courbe d'équilibre. Cette courbe limite est assez éloignée de la courbe que donnent Keating et Warren (2). Elle ne présente une véritable signification expérimentale que jusqu'à la température de 384°C car, dès qu'on se rapproche de la température critique, la variation du degré d'ordre est si rapide qu'il serait nécessaire de stabiliser de façon extrêmement précise la température du four.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) BRAGG et WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc.*, 145, 1934, p. 699.

(2) KEATING et WARREN, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 286.

(Laboratoire de Physique de l'État Métallique, Faculté des Sciences et E.N.S.M.I.M., Nancy.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Mesure de la durée de vie de quelques échantillons de silicium* N. Note (*) de M. **André Vapaille**, présentée par M. Louis de Broglie.

La durée de vie est mesurée par décroissance de la conductivité après un bombardement pulsé avec des électrons d'énergie inférieure à 100 keV. On étudie l'influence du courant de mesure, du nombre de porteurs injectés, et de l'énergie des électrons de bombardement. La variation de la durée de vie en fonction de la température est étudiée : *a.* sur les échantillons bruts (mise en évidence de deux niveaux à 0,04 et 0,015 eV); *b.* sur les échantillons soumis à des irradiations par des électrons de 100 keV à la température de l'azote liquide (création de nouveaux centres de recombinaison et guérison de certains d'entre eux dès la température ambiante).

1. Appareillage. — L'appareillage dont nous disposons permet d'effectuer des bombardements avec des énergies variant de 5 à 110 keV et des intensités inférieures à 60 μA, soit bombardement continu, soit bombardement pulsé pendant des durées de 1 μs à quelques millisecondes, le temps de coupure étant inférieur à 10^{-2} μs. La température de l'échantillon peut varier entre 85 et 300°K.

2. Échantillons. — Nos mesures ont porté sur un groupe d'échantillons *n* compensés de résistivité voisine de 370 Ω.cm à 300°K.

3. Résultats. — A. *Influence du courant de mesure.* — Le courant continu nécessaire à la mesure de la durée de vie τ, introduit dans le cristal un champ électrique qui fait dériver les porteurs; si l'intensité I de ce courant est trop forte, les porteurs ne se recombinent pas dans le cristal mais sur les bornes. On peut calculer une intensité limite I_l au-dessous de laquelle il n'y a pas de dérive hors du cristal :

$$I_l = \frac{lL}{R\mu(d + 4\tau)},$$

l, distance de la région bombardée aux bornes; L, longueur du cristal; R, résistance du cristal; μ, mobilité; d, durée du bombardement; 4τ, temps nécessaire pour la mesure de la durée de vie.

La mesure de τ en fonction de I pour tous nos échantillons *n*, a montré que τ croît linéairement avec I même pour les valeurs de I inférieures à I_l. Ceci peut s'interpréter par le fait que le champ électrique séparant les électrons et les trous des paires créées introduit une gêne dans la recombinaison.

B. *Influence du nombre de porteurs injectés.* — On peut relier le nombre de porteurs injectés à l'amplitude du signal de β-conductivité : la variation ΔV de la différence de potentiel aux bornes du cristal au cours du bombardement est en effet proportionnelle à la variation du nombre de porteurs Δn. L'allure des courbes obtenues avec nos échantillons est montrée sur la figure 1. Cette allure est en accord avec le modèle de

Shockley-Read ([1]) en effet ces auteurs relient la durée de vie τ à la variation relative de la conductivité du cristal $d\sigma/\sigma_0$ par la formule

$$\tau = \tau_0 \frac{1 + A\frac{d\sigma}{\sigma_0}}{1 + C\frac{d\sigma}{\sigma_0}}, \tag{1}$$

τ_0, durée de vie pour les faibles densités injectées, A et C constantes. Comme $d\sigma/\sigma_0 = -\Delta V/V_0$, la formule (1) permet d'interpréter la variation linéaire de τ en fonction de ΔV pour les faibles densités injectées et la valeur limite de τ pour les fortes densités.

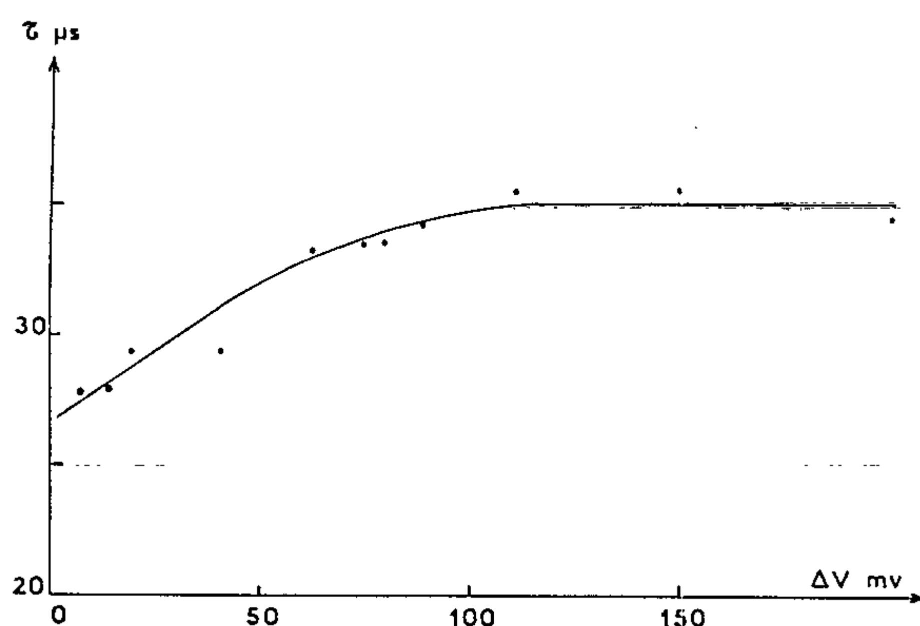


Fig. 1.

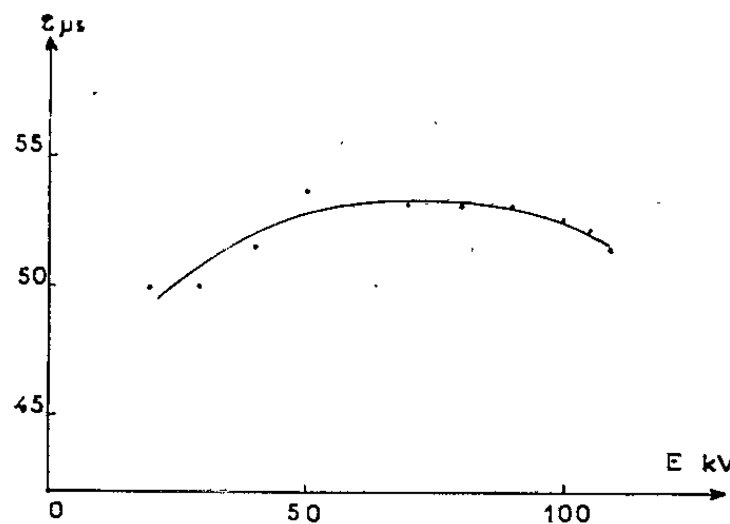


Fig. 2.

C. *Influence de l'énergie des électrons de bombardement.* — En agissant sur l'énergie des électrons de bombardement, on peut créer des porteurs à des profondeurs variables dans le cristal, dans le cas de nos expériences l'énergie variant de 20 à 110 keV, les profondeurs de pénétration étaient comprises entre 3 et 70 μ. La durée de vie était mesurée en maintenant constant le niveau du signal de β-conductivité. Un exemple de courbe obtenue est montré sur la figure 2. La décroissance observée vers les hautes énergies peut s'interpréter par la pénétration plus grande des électrons qui diminue la densité d'injection des porteurs.

D. *Variation de la durée de vie en fonction de la température pour les échantillons non irradiés.* — Selon Wertheim ([2]), dans le cas d'une recombinaison par un seul type de centres et d'une faible injection, la durée de vie d'un cristal n dans le domaine extrinsèque est donnée en fonction de la température par la formule

$$\tau = \tau_{p_0} + \frac{\tau_0}{n_0} N_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \tag{2}$$

τ_{p_0}, durée de vie d'un cristal de type n accusé; $\tau_0 = \tau_{p_0}$, $N_0 = N_C$ et $\Delta E = E_C - E_R$ si les centres de recombinaison sont près de la bande de conduction; $\tau_0 = \tau_{n_0}$, $N_0 = N_V$ et $\Delta E = E_R - E_V$ s'ils sont près de la bande de valence.

D'après cette formule, la courbe log τ en fonction de $1/T$ doit présenter l'allure suivante : décroissance linéaire dont la pente permet de déterminer ΔE et palier horizontal dont l'ordonnée permet de déterminer τ_{p_0}.

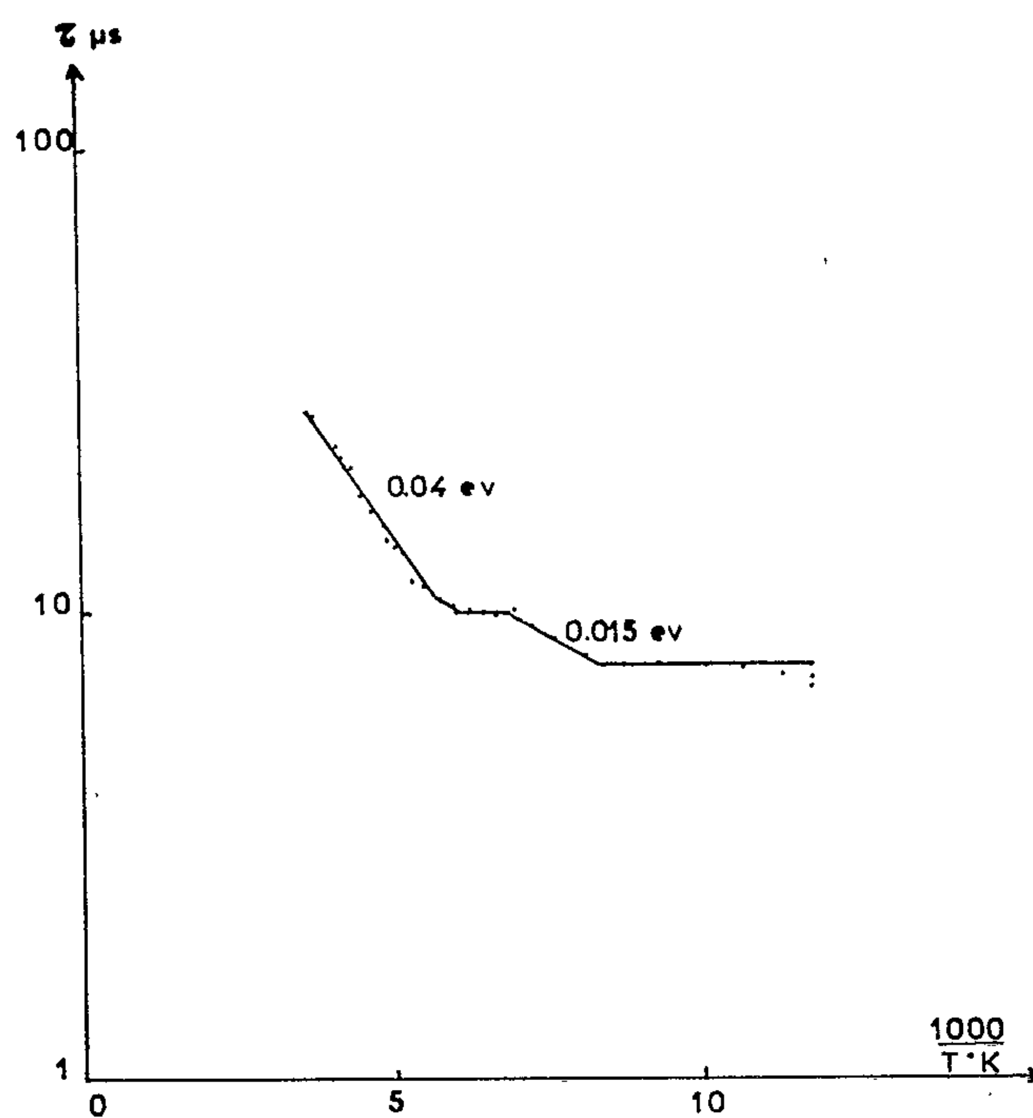


Fig. 3.

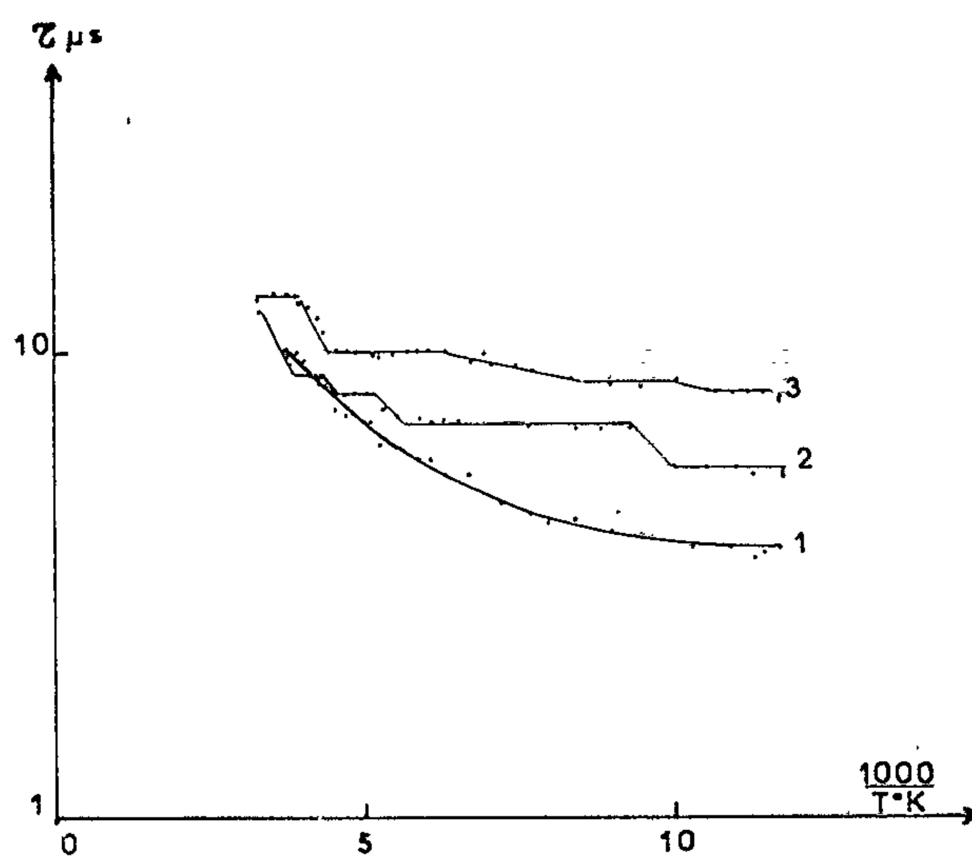


Fig. 4.

Un exemple de courbe obtenue dans le cas de nos échantillons est montré sur la figure 3. On observe deux paliers horizontaux et deux segments inclinés, ce qui semble indiquer l'existence de deux niveaux de centres. De la pente des deux segments inclinés on peut déduire deux valeurs

de $\Delta E = 0{,}04$ et 0,015 eV. Si l'on considère que dans le domaine de température correspondant à chacun des segments inclinés; un seul niveau est actif; on peut appliquer la formule (2) et reconnaître si les centres se trouvent près de la bande de valence ou de la bande de conduction, en comparant $\tau_0\, N_0$ et $\tau_{p_0}\, N_C$.

On trouve que pour les deux niveaux $\tau_0 N_0 \neq \tau_p\, N_C$ donc les centres se trouvent près de la bande de valence. D'autre part on trouve que le rapport de la section efficace de capture des électrons sur celle des trous est de l'ordre de 10^5 pour le niveau 0,04 et 10^7 pour le niveau 0,015. Ces deux niveaux se comporteraient comme des pièges à électron.

E. *Effets d'un bombardement électronique à basse température sur la durée de vie.* — Les essais suivants ont été faits :

1° Avant tout bombardement la courbe donnant τ en fonction de T est représentée sur la figure 3.

2° Après un bombardement de $1{,}88 . 10^{18}$ él/cm² sous 106 kV à — 188°C la durée de vie est mesurée pendant le réchauffement (*fig.* 4, courbe 1) τ a diminué dans tout le domaine de température, conséquence de la création de nouveaux centres.

3° Le cristal est soumis à un nouveau bombardement à basse température. Le flux total est $4{,}5 . 10^{18}$ él/cm² la variation de τ au cours du réchauffement est montrée (*fig.* 4, courbe 2) on observe maintenant quatre paliers distincts.

4° Le cristal est refroidi deux fois sans bombardement, au cours du second réchauffement et quatre jours après le dernier bombardement on mesure τ (*fig.* 4, courbe 3) la durée de vie a augmenté, il y aurait eu guérison de centres actifs.

L'énergie maximale transférée à un atome de silicium par un électron de 106 keV est de 9 eV donc inférieure à l'énergie de seuil (entre 13 et 14 eV) pour la création de défauts ponctuels. Il faut cependant penser que le bombardement par des électrons de 100 keV peut occasionner des dommages peut-être localisés à la surface du cristal ayant une influence sur les mécanismes de recombinaison.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) W. SHOCKLEY et W. T. READ, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 835.
(2) G. K. WERTHEIM, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1086.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de propriétés électroniques de pyrocarbones et de leur variation thermique*. Note (*) de M. **Simon Gromb**, présentée par M. Paul Pascal.

Des échantillons de pyrocarbone déposé à 2 100°C ont été recuits pendant 3 h à des températures comprises entre 2 100 et 3 000°C. Les variations thermiques de la résistivité, de la magnétorésistance et de l'effet Hall de ces échantillons ont été mesurées dans le plan parallèle à la surface de dépôt. L'ensemble des résultats confirme une modification profonde de structure entre 2 500 et 2 800°C.

Des échantillons de dimensions $5 \times 20 \times 1$ mm ont été découpés dans une plaque de pyrocarbone [1] déposé à 2100°C. Ces échantillons ont été traités pendant 3 h à des températures (HTT) comprises entre 2000 et 3 000°C dans des fours à résistor de graphite sous atmosphère d'argon. La résistivité, la magnétorésistance et la constante de Hall ont été mesurées pour chaque HTT entre 77 et 298°K simultanément avec le même appareil qui est décrit ailleurs [2]; signalons simplement qu'il diffère de celui des autres auteurs [[3], [4]] : les électrodes ne sont pas soudées ou enfoncées dans les ailes latérales prévues lors du découpage de l'échantillon; elles sont constituées de lames minces de maillechort maintenues par pression sur l'échantillon parallélépipédique, les points de contact étant préalablement argentés. Ce dispositif donne une bonne reproductibilité : 1 % sur un même échantillon. Les mesures sont faites dans une induction magnétique uniforme de 1.1 Wb.m^{-2}.

La figure rassemble, en fonction des HTT, la distance d_{002} entre plans [5], la résistivité ρ, la magnétorésistance $\Delta\rho/\rho$, le coefficient de Hall A_r des échantillons de pyrocarbone, mesurés dans le plan parallèle à la surface de dépôt. La variation thermique de ces propriétés a été étudiée entre 77 et 298°K; on ne donne ici que les valeurs obtenues à ces deux températures extrêmes, les courbes de variation thermique de ρ, $\Delta\rho/\rho$ et A_r étant publiées ailleurs [2]. On rapprochera cette figure de la figure 12 publiée par E. Poquet [5] pour tirer les conclusions suivantes :

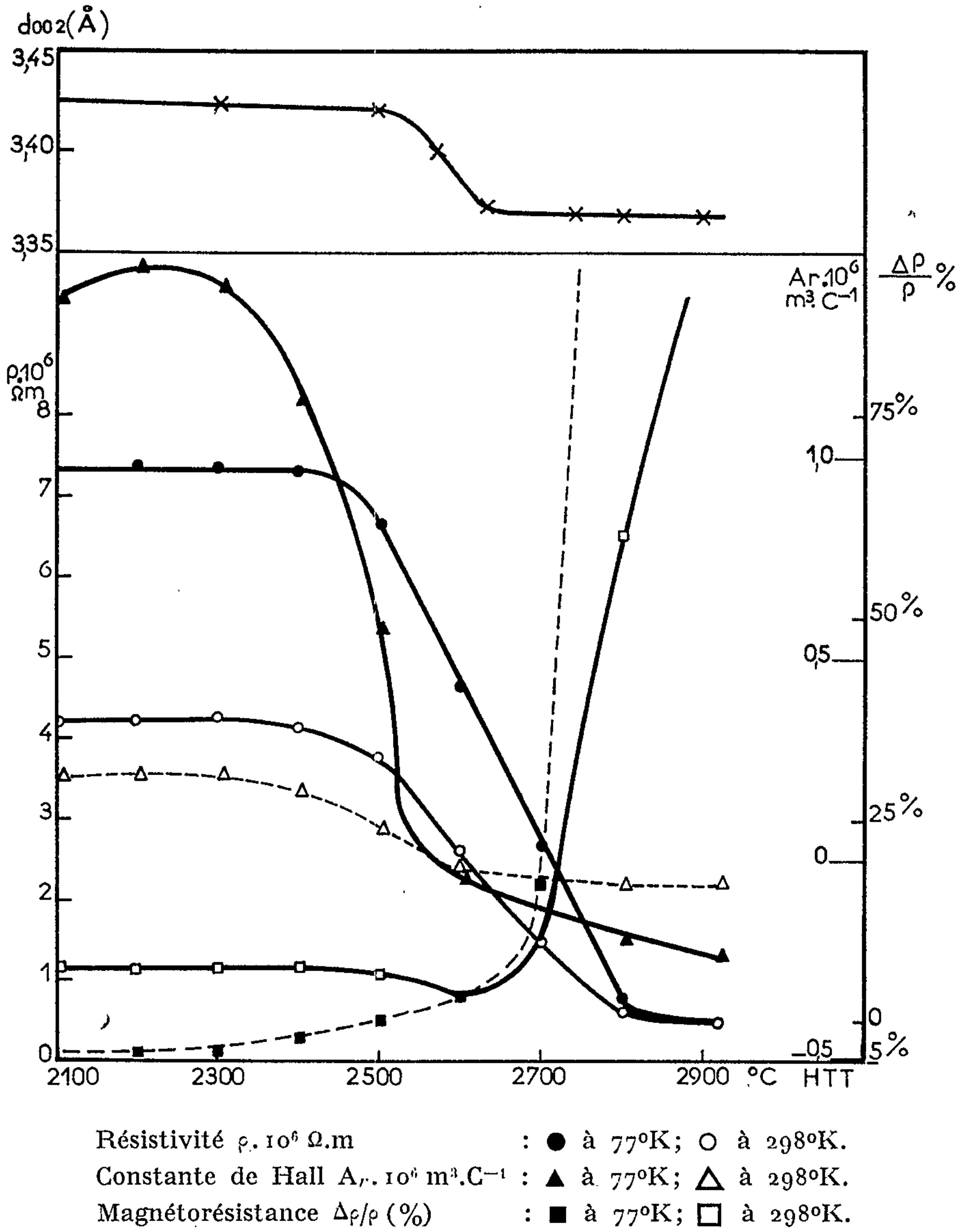
Les valeurs des propriétés étudiées restent sensiblement constantes, à une température donnée, tant que HTT n'atteint pas 2 600°C; puis elles évoluent brutalement et tendent vers les valeurs mesurées sur des monocristaux de graphite comme le montre le tableau ci-contre.

La résistivité des pyrocarbones de HTT inférieur à 2 500°C suit une loi de variation thermique du type de celle des semi-conducteurs (coefficient de température négatif); les énergies d'activation sont de l'ordre de quelques millièmes d'électron-volt. Une analyse quantitative détaillée des résultats numériques est publiée ailleurs [2], mais la conclusion fondamentale qu'il faut tirer de l'ensemble de ces résultats est la suivante :

A une température de retraitement comprise entre 2 600 et 2 700°C, les propriétés structurales [distance d_{002} entre plans, orientation moyenne

TABLEAU I.

Propriétés à 298° K.	Pyrocarbone HTT 2 300° C.	Pyrocarbone HTT 2 900° C.	Graphite monocristallin.
d_{002} (Å)	3 424 ([5])	3 367 ([5])	3 355 ([6])
α_{12} (%)	50 ([5])	96,5 ([5])	100
$\chi_1 . 10^6$ C.G.S.	—0,56 ([5])	—0,36 ([5])	—0,3 ([5])
$(\chi_3 - \chi_1) . 10^6$ C.G.S.	28,70 ([5])	20,06 ([5])	—20,7 ([5])
$\rho . 10^6 (\Omega . m)$	4,24	0,5	0,40 [([7]) ([8])]
$\frac{\Delta\rho}{\rho}$ (%) (B = 1,1 (Wb.m^{-2}))	6,6	106	~155 ([7])
$A_r . 10^6$ (m^3.Cb^{-1})	0,21	—0,072	~—0,1 ([7])



Résistivité $\rho . 10^6$ Ω.m : ● à 77°K; ○ à 298°K.
Constante de Hall $A_r . 10^6$ m^3.C^{-1} : ▲ à 77°K; △ à 298°K.
Magnétorésistance $\Delta\rho/\rho$ (%) : ■ à 77°K; □ à 298°K.

des plans (α_{12}) par rapport à la face de dépôt ([5])] et les propriétés électroniques [anisotropie magnétique ([5]), résistivité, magnétorésistance et coefficient de Hall] subissent une variation en général assez brutale.

On peut l'interpréter comme la transition entre le système bipériodique que constitue le pyrocarbone et le système tripériodique qu'est le graphite.

(*) Séance du 29 avril 1963.

([1]) Le pyrocarbone a été préparé par la Société Le Carbone-Lorraine.

([2]) S. GROMB, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

([3]) C. A. KLEIN, *Rev. Mod. Phys.*, 34, 1962, p. 56; *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 3338.

([4]) L. C. BLACKMAN, G. SAUNDERS et A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.*, 264, 1961, p. 19.

([5]) E. POQUET, *J. Chim. Phys.*, avril 1963; *Thèse*, Bordeaux, 1963; A. PACAULT et E. POQUET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2106; E. POQUET, L. ESPAGNO, R. GAY et H. GASPAROUX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2594.

([6]) G. E. BACON, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 337.

([7]) D. E. SOULE, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 698.

([8]) W. PRIMAK et L. H. FUCHS, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 22.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermogenèse de mouillage des fibres d'alcool polyvinylique.* Note (*) de MM. **Edward Balcerzyk** [1], **Pierre Boivinet**, **Édouard Calvet** et **Kazimierz Hempel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des cinétiques de mouillage, avec détermination de la chaleur intégrale nous a donné d'excellents résultats comme critère de qualité pour la comparaison de structures de fibres cellulosiques [2]. Nous nous proposons ici d'appliquer la même méthode à différentes fibres d'alcools polyvinyliques. Nous avons étudié successivement comme liquide de mouillage l'eau, les alcools méthylique, benzylique, allylique, le cyclohexanol et le benzène.

Trois fibres, symbolisées arbitrairement A, B, C, ont été utilisées. Les thermogrammes ont été obtenus au moyen du calorimètre E. Calvet, suivant la technique décrite dans une Note précédente [3].

Les chaleurs intégrales de mouillage, rapportées à un gramme de fibre sèche sont données sur le tableau I. Il ne semble pas qu'on puisse conclure à des différences significatives caractérisant les diverses fibres : cyclohexanol et alcool benzylique donnent pratiquement les mêmes chaleurs de mouillage. Pour le benzène l'interaction est très faible. Pour l'eau (*fig.* 1), le méthanol, le cyclohexanol (*fig.* 2), le benzène (*fig.* 3) le phénomène est purement balistique et ne présente aucun aspect caractéristique de la fibre. L'action du méthanol sur des fibres contenant un certain pourcentage d'humidité donne, comme dans le cas des fibres cellulosiques un thermogramme du type représenté sur la figure 4.

TABLEAU I.

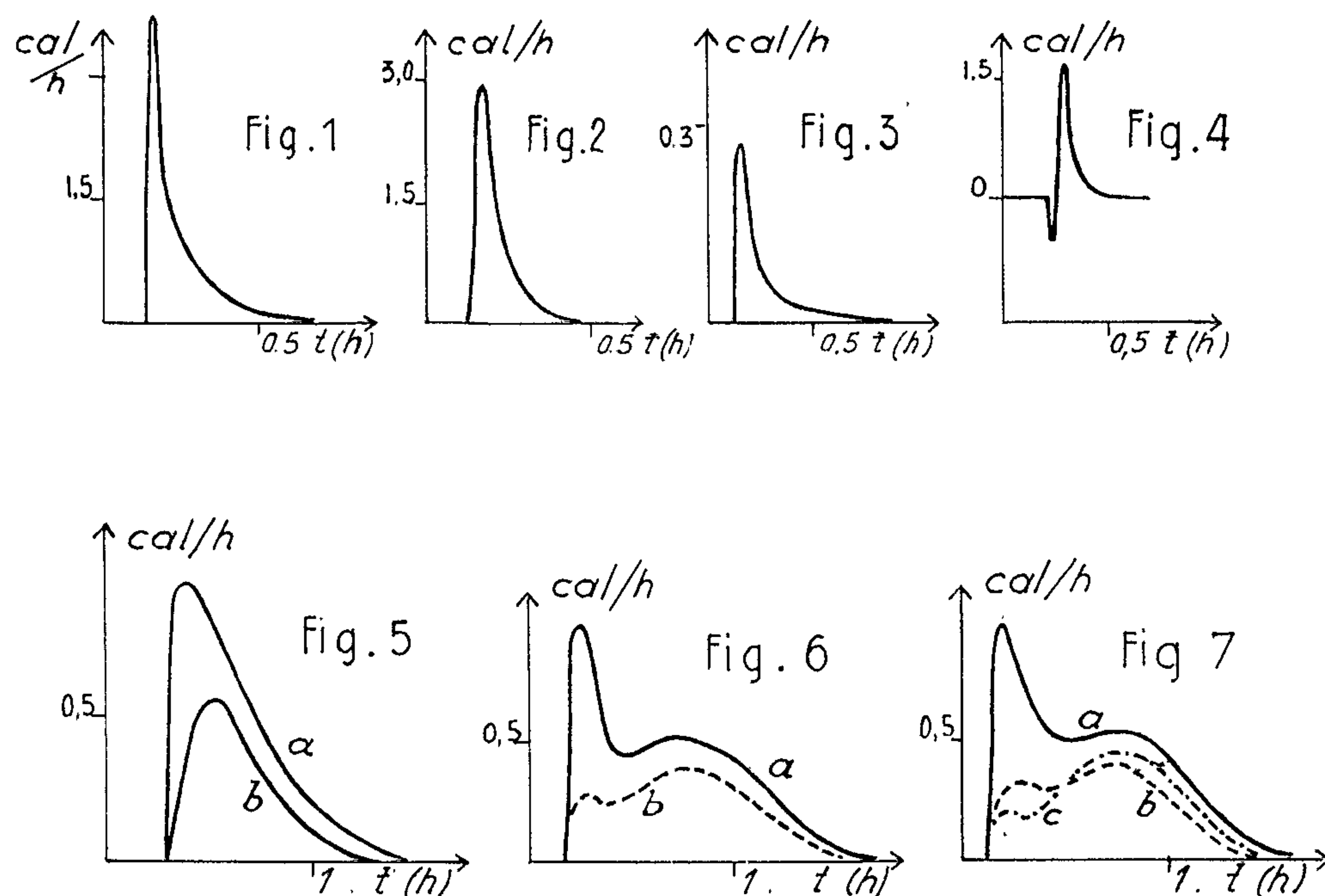
Chaleurs de mouillages de fibres d'alcool polyvinylique (cal/g).

	A.	B.	C.
Eau	8,8	8,8	8,7
Alcool méthylique	5,9	6,4	6,2
» allylique	7,0	6,8	7,5
» benzylique	4,6	4,5	4,7
Benzène	0,8	1,0	0,7
Cyclohexanol	4,9	–	4,5

Par contre, l'alcool allylique donne des thermogrammes beaucoup plus intéressants (*fig.* 5 et 7). Les courbes A sur ces thermogrammes correspondent au mouillage de fibres séchées sous vide, à 50°C, sur P_2O_5. Les courbes B et C correspondent à des fibres humides. Les taux d'humidité sont respectivement de 2,5 % pour la figure 5, 1,7 % environ pour les courbes B des figures 6 et 7. La courbe C de la figure 7 correspond à un taux d'humidité de 2,2 %. On remarquera l'abaissement notable du premier maximum.

Dans tous les cas, l'humidification partielle de la fibre entraîne une diminution de l'effet thermique de mouillage par l'alcool allylique.

Nous soulignons, bien que nous ne soyons pas encore en mesure de l'expliquer, la différence considérable dans l'allure des thermogrammes correspondant aux fibres A et B d'une part, C de l'autre, différences qui



paraissent liées à la qualité d'usage des fibres. Le tableau II résume les résultats numériques obtenus avec les échantillons humides étudiés. Là encore, semble-t-il, l'allure cinétique du phénomène paraît plus significative que la grandeur et la chaleur intégrale de mouillage. Pourvu qu'on choisisse convenablement l'agent de mouillage, ici c'est l'alcool allylique

TABLEAU II.

Chaleurs de mouillage de fibres d'alcool polyvinilique à taux d'humidité variable.

			Alcool méthylique.	Alcool allylique.
A.	H_2O (%)		2,8	1,4
	Effet thermique (cal/g)	négatif	0,1	–
		positif	3,4	4,32
B.	H_2O (%)		2,9	1,8-2,2
	Effet thermique (cal/g)	négatif	0,12	–
		positif	3,2	4,2-4,8
C.	H_2O (%)		3	2,6
	Effet thermique (cal/g)	négatif	0,07	–
		positif	3,1	4,48

qui a donné les meilleurs résultats, il semble que l'étude microcalorimétrique puisse donner un critère rapide, sûr et très net de qualité pour des fibres macromoléculaires de même type.

(*) Séance du 29 avril 1963.
(1) de l'Instytut Wlökien Sztucznych i Syntetycznych à Lodz (Pologne).
(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3674 et 3851.
(3) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1103.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., Marseille.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthode de relaxation potentiostatique à préimpulsion.*
Note de MM. **Maurice Bonnemay**, **Eugène Levart**, **Arthur A. Pilla** et **Emmanuel Poirier d'Angé d'Orsay**, présentée par M. Georges Champetier.

Grâce à l'application d'une préimpulsion dans le circuit de consigne, le temps de réponse d'un potentiostat a été considérablement réduit. Par conséquent, le champ d'application de la méthode de la relaxation potentiostatique peut être étendu à des réactions plus rapides et à des électrodes de capacité de double couche plus élevée. Vérification de l'amélioration sur l'électrode à nappe de mercure.

Le calcul des paramètres cinétiques d'une réaction d'électrode s'effectue, dans la méthode de l'impulsion potentiostatique ([1]), au moyen des courbes $i = f(t)$ obtenues expérimentalement. Mais le courant mesuré est composé d'un terme faradique i_f et d'un terme $i_c = C_d (dE/dt)$ correspondant à la charge de la capacité C_d de la double couche. Lorsque la variation dE/dt aux bornes de C_d s'annule, la charge de la double couche est complète; les conditions potentiostatiques sont alors vraiment réalisées. De plus, on peut démontrer ([1]) que i_f est une fonction linéaire de $t^{1/2}$ pour les valeurs de t inférieures à un temps de transition τ qui est atteint plus ou moins rapidement suivant les vitesses relatives de la diffusion et de la réaction de transfert.

Nous voyons donc que la partie utilisable de la courbe $i = f(t^{1/2})$ est délimitée d'un côté par la durée Δt_c de la charge de C_d et de l'autre côté par le temps de transition τ; cette partie peut être parfois très petite ou même inexistante dans certains cas. Il est alors indispensable, pour pouvoir effectuer une mesure, de réduire suffisamment Δt_c. Une étude potentiostatique complète nécessite par conséquent l'observation des deux courbes $i = f(t)$ et $E = f(t)$.

La courbe $E = f(t)$ est déterminée, pour un circuit donné, par les caractéristiques du potentiostat utilisé. Celles-ci sont surtout liées au gain et à la bande passante de son amplificateur ([2]). Mais les conditions de stabilité imposent au produit du gain par la bande passante une valeur telle que Δt_c devient relativement long. L'étude des réactions rapides est donc difficile ou même parfois impossible avec les potentiostats usuels. Il en est de même dans le cas où la capacité C_d des électrodes étudiées est très élevée (électrodes poreuses par exemple), car dans ces cas $\Delta t_c > \tau$.

Nous avons surmonté ces difficultés en réalisant un dispositif permettant de forcer le potentiostat à fournir, pendant la montée en tension, une très grande quantité d'électricité sans affecter pour cela sa stabilité. Le principe de ce dispositif [([3]), ([4])] consiste à surimposer à l'impulsion de

tension de consigne une courte impulsion supplémentaire de tension plus élevée. Le courant obtenu est en conséquence beaucoup plus grand que celui qui résulterait d'une simple impulsion. En effet, comme le temps de réponse du potentiostat pour un circuit donné est pratiquement indépendant de la surtension imposée (la pente initiale, dE/dt, de la montée à la tension de la préimpulsion étant beaucoup plus raide que celle correspondant à la montée à la surtension imposée), on peut, par un choix approprié de la durée, Δt_1, et de l'amplitude de la préimpulsion, assurer la montée à la surtension imposée dans un temps $\Delta t'_c$ voisin de Δt_1 mais nettement inférieur à Δt_c.

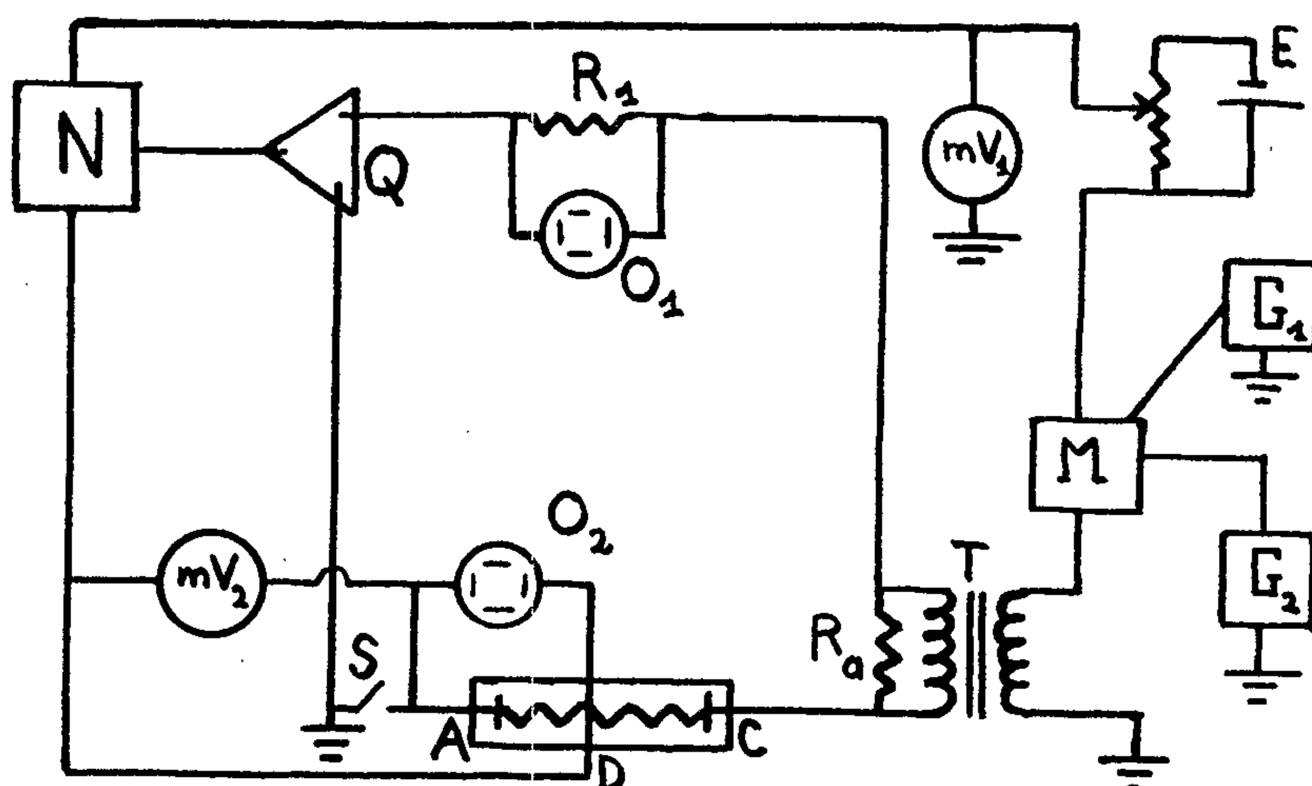


Fig. 1.

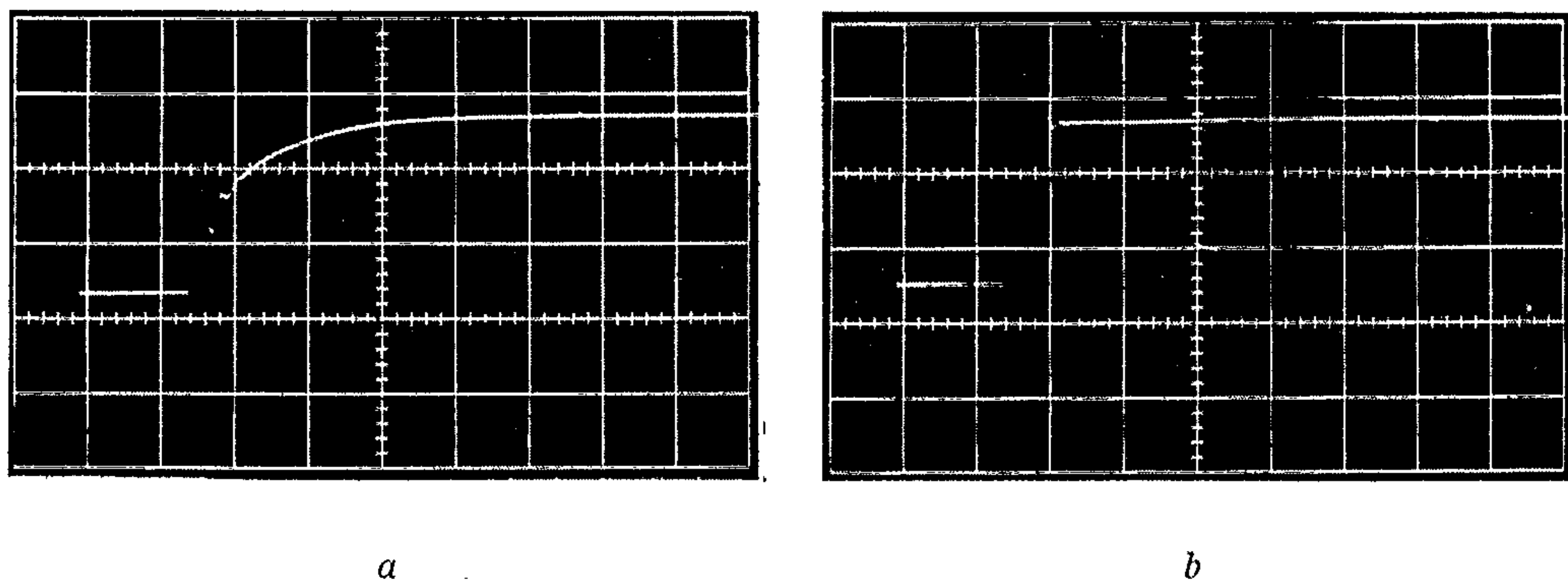
N, Q, circuit sensible et amplificateur du potentiostat; O_1, O_2, oscilloscopes; mV_1, mV_2, millivoltmètres; G_1, G_2, générateurs d'impulsions; E, source de tension continue; M, circuit mélangeur; T, transformateur; $R_a = R_{AD}$, résistance de correction de chute ohmique; S, relais rapide; A, D, C, électrodes de travail, de référence et contre-électrode.

Pour la réalisation pratique (*fig.* 1), nous avons placé à l'entrée du potentiostat ([5]) un circuit mélangeur de type classique M, alimenté par deux générateurs d'impulsions rectangulaires, G_1 et G_2 fournissant respectivement la préimpulsion et l'impulsion d'électrolyse. Une source de tension continue, E, permet de faire coïncider l'origine des impulsions avec le potentiel d'équilibre. Ce circuit mélangeur se prête à l'introduction de toute autre tension d'excitation de forme quelconque, en particulier de celle provenant du secondaire du transformateur T de correction de chute ohmique ([6]).

Nous avons vérifié le bon fonctionnement de notre dispositif sur des circuits composés d'une capacité C_d allant de 0,5 à 175 μF et d'une résistance de fuite R_f allant de 10 à 1000 Ω. Dans tous les cas, grâce à l'emploi d'une préimpulsion, le temps de charge de la capacité a pu être considé-

rablement réduit (par exemple pour $C_d = 1\ \mu F$ et $R_f = 10\ \Omega$, on passe de 4 à 1,5 μs). Cette réduction ne s'accompagne d'aucune perturbation dans le fonctionnement du potentiostat. En effet, quel que soit le temps de charge, nous avons toujours retrouvé la valeur exacte de notre capacité par intégration de la surface $Q = \int_0^{t_c} i\, dt$.

Une application a été faite sur un système électrochimique constitué par une nappe de mercure de grande surface (60 cm^2) en contact avec une solution de NaCl 1N. Cette électrode, pratiquement inerte, a été choisie pour permettre l'étude du courant capacitif en l'absence de courant faradique appréciable. Pour cela, l'électrode a été polarisée en permanence



a b

Fig. 2. — Courbes $E = f(t)$. Échelle 50 mV et 200 μs par carreau. *a*, en l'absence de préimpulsion, $\Delta t_c = 900$ μs; *b*, avec une préimpulsion de 40 μs et de 2 V, $\Delta t_c = 100$ μs.

à $E_h = -350$ mV. L'impulsion principale a toujours été de faible amplitude (inférieure à 100 mV) et de courte durée (inférieure à 2 ms). Dans ces conditions, le temps de charge était voisin de 1 ms. En superposant une préimpulsion de durée et de tension variable (entre 800 μs pour 10 mV et 40 μs pour 2 V), nous avons pu réduire progressivement Δt_c jusqu'à 100 μs. Sur les photos (*fig.* 2), on peut voir la nette réduction de Δt_c. La valeur de la capacité C_d, que nous avons calculée par intégration de la surface Q, a été trouvée, comme pour le circuit représentatif RC, indépendante du temps de charge (628 ± 11 μF) (⁷).

Ainsi, cette nouvelle méthode permet la détermination des capacités de double couche, même très élevées, dans des conditions de rapidité telles que l'influence de la pseudo-capacité pourrait être éliminée. D'autre part, elle permet une extension du champ d'application de la méthode potentiostatique non seulement à des électrodes de forte capacité, mais aussi à des réactions encore plus rapides, le rendant ainsi comparable à celui de la méthode de la double impulsion galvanostatique.

(1) H. Gerischer et W. Vielstich, *Z. Physik. Chem.*, 3, 1955, p. 16.

(2) F. Will, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 484.

(3) M. Bonnemay, E. Levart, A. A. Pilla et E. Poirier d'Angé d'Orsay, *Rapport* n° 2 *à la Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique*, Convention n° 61 FR 075, 30 juin 1962, p. 20; *Rapport de synthèse*, 6 décembre 1962, p. 33.

(4) A. Bewick et M. Fleischmann, *Electrochim. Acta*, 8, 1963, p. 89.

(5) M. J. Tacussel nous a donné ses avis à ce sujet.

(6) M. Bonnemay, E. Lewartowicz, A. A. Pilla et E. Poirier d'Angé d'Orsay, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 914.

(7) La valeur relativement faible (10 μF.cm^{-2}) de la capacité C_d est vraisemblablement due au fait que les conditions de haute pureté nécessaires dans les mesures de capacité interfaciale n'ont pas été respectées.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation du cyclo-β-alanyl-glycyle.* Note (*) de M. **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

La β-alanyl-glycine, obtenue selon la méthode classique au phtalimide, a été transformée, en vue de sa cyclisation, en ester, en hydrazide, puis en azide. A grande dilution et à basse température, ce dernier a donné le cyclo-β-alanyl-glycyle, diamide cyclique à sept chaînons, qui peut se polymériser par ouverture du cycle.

A la suite de nos recherches sur la polymérisation des lactames, il était intéressant d'étudier les propriétés des diamides cycliques, en particulier leur aptitude à la polymérisation, et les polymères éventuellement obtenus. Quelques études sur la polymérisation d'un diamide cyclique ont déjà été effectuées : la dicétopipérazine [1] donne dans certaines conditions la polyglycine, infusible et presque insoluble. Nous avons réalisé la synthèse du cyclo-β-alanyl-glycyle, diamide cyclique heptagonal, en vue d'étudier sa polymérisation en poly-β-alanyl-glycine [2]. Nous avons préparé également ce dernier polymère par polycondensation à la température ambiante, afin d'étudier ses propriétés.

La β-alanyl-glycine, obtenue selon la méthode classique au phtalimide, a été transformée, en vue de sa cyclisation et de sa polycondensation, en ester, en hydrazide, puis en azide. Les conditions expérimentales ont joué un rôle décisif dans l'étape ultérieure de la préparation : à grande dilution et à basse température, la cyclisation est prépondérante [composé (IV)]; à forte concentration et à la température ambiante, la polycondensation est plus importante [composé (V)].

$$\underset{(I)}{H_2N(CH_2)_2CO-NHCH_2CO_2H} \xrightarrow[C_2H_5OH]{HCl} \underset{(II)}{ClH.H_2N(CH_2)_2CO-NHCH_2CO_2C_2H_5}$$

$$\xrightarrow{NH_2NH_2} ClH.H_2N(CH_2)_2CO-NHCH_2CO-NHNH_2$$

$$\xrightarrow{Dowex} \underset{(III)}{H_2N(CH_2)_2CO-NHCH_2CO-NHNH_2}$$

$$\xrightarrow{HNO_2} H_2N(CH_2)_2CO-NHCH_2CO-N_3 \longrightarrow \begin{cases} \underset{(IV)}{\begin{array}{c} HN-CH_2-CO \\ | \qquad\quad | \\ OC(CH_2)_2NH \end{array}} \\ \underset{(V)}{-[-HN(CH_2)_2CO-NHCH_2CO-]_n-} \end{cases}$$

Synthèse de la β-alanyl-glycine (I). — Ce composé a été préparé selon la réaction de Schotten-Baumann par action du chlorure de phtalimido-propionyle sur la glycine, puis par déphtalylation du produit obtenu. Ce mode opératoire a été indiqué lors de la synthèse du dimère de l'acide γ-aminobutyrique [3]. La β-alanyl-glycine obtenue a été recristallisée dans un mélange eau-alcool. F 232°C.

Synthèse de l'ester éthylique de la β-alanyl-glycine (II). — Dans une suspension de 5 g de β-alanyl-glycine en poudre fine dans 70 ml d'alcool absolu, refroidie par un bain de glace fondante, nous avons fait passer du gaz chlorhydrique sec jusqu'à saturation. Nous avons distillé ensuite le solvant sous vide au-dessous de 40°C, pour éliminer l'eau formée par estérification. Nous avons entraîné les dernières traces d'eau en poursuivant la distillation après addition d'alcool absolu. Une deuxième estérification, identique à la première, nous a permis d'obtenir un résidu de distillation, cristallin ou sirupeux : chlorhydrate de l'ester éthylique de la β-alanyl-glycine.

Synthèse de l'hydrazine de la β-alanyl-glycine (III). — Le chlorhydrate de l'ester de la β-alanyl-glycine (II) brut a été redissous à chaud dans 50 ml d'alcool absolu. A cette solution, amenée à l'ébullition, nous avons ajouté rapidement 4,5 g d'hydrazine hydratée (2 % d'eau). Après 3 à 8 jours de repos à la température ambiante, nous avons distillé sous vide l'alcool et obtenu un mélange sirupeux d'hydrazine, de chlorhydrate d'hydrazine et de l'hydrazide. Ce résidu, dissous dans 500 ml d'eau, a été traité sur une résine échangeuse d'ion, Dowex 1, 100-200 meshs (dimension de la colonne : 2,5×2,5×80 cm). La solution obtenue, jointe à l'eau de lavage (2-3 l) de la colonne, a été concentrée sous vide au-dessous de 35°C. Après évaporation complète de l'eau et séchage du résidu sous vide sur de l'anhydride phosphorique, le produit a été dissous à chaud dans 30 ml d'alcool absolu. Cette solution additionnée de 200 ml d'alcool absolu, a donné un précipité blanc et amorphe d'hydrazide. En répétant 5 ou 6 fois ces opérations d'évaporation, redissolution, et précipitation, nous avons pu obtenir 2,5 à 3 g d'un produit hygroscopique à point de fusion mal défini.

Synthèse du cyclo-β-alanyl-glycyle (IV). — Ce composé a été obtenu par la méthode de synthèse déjà employée pour préparer un hexapeptide cyclique [1]. 1,60 g (0,01 mole) d'hydrazide de la β-alanyl-glycine (III) bien séché ont été dissous dans exactement 20 ml d'acide chlorhydrique normal de titre connu avec précision, et refroidis à — 5°C dans un mélange glace-sel. Une solution de 0,69 g (0,01 mole) de nitrite de sodium dans 2 ml d'eau a été préparée séparément et refroidie, elle aussi à — 5°C. Nous avons mélangé ces deux solutions et maintenu l'ensemble à cette température pendant 15 mn, en agitant légèrement de temps en temps. La solution obtenue a été versée ensuite dans 1,5 l d'eau glacée, et additionnée de 8 g de bicarbonate de sodium dissous dans 200 ml d'eau. Le tout a été conservé dans un réfrigérateur durant 3 jours, puis à la température ambiante les 3 jours suivants. La solution a été chauffée ensuite pendant 1 h dans un bain d'eau maintenu à 50-60°C, puis neutralisée par la quantité calculée d'acide chlorhydrique 2N, et distillée sous vide dans un bain ne dépassant pas 40°C, le pH devant rester neutre vers la fin de la distillation. Une fois la solution réduite à 50 ml, nous l'avons refroidie et filtrée pour séparer

le corps précipité, blanc et cristallisé en forme d'aiguilles. Après recristallisation dans une petite quantité d'eau, nous avons obtenu 0,5 g de produit (Rdt 39 %). Carbonisation progressive vers 350°C et décomposition à 361-362°C avant fusion. Analyse élémentaire : calculé %, C 46,89; H 6,30; N 21,88; trouvé %, C 46,59; H 6,42; N 21,96.

Afin de savoir si nous avons obtenu le diamide heptagonal, plutôt qu'un cycle d'ordre supérieur, nous avons déterminé la masse moléculaire de notre produit par la méthode tonométrique indiquée par Menzies (5) et adaptée à des quantités microanalytiques (1,5-5 mg). La masse moléculaire a été ainsi trouvée égale à 115 au lieu de 128,1 (valeur calculée). (L'étalonnage de l'appareil nous avait donné : 95 au lieu de 114,1 pour la dicétopipérazine, et 176 au lieu de 180,2 pour le D-glucose.)

Préparation de la poly-β-alanyl-glycine (V). — Nous avons adopté une méthode classique de synthèse des polypeptides (6). Après traitement de l'hydrazide (III) par l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium dans les conditions indiquées ci-dessus pour la préparation du diamide cyclique, nous avons ajouté à ce mélange réactionnel de la soude aqueuse 2 N pour amener la solution à pH 10. (Il y a eu alors un violent dégagement gazeux.) Au bout de 3 jours de repos à la température ambiante, nous avons filtré le mélange réactionnel et recueilli 0,3 g de polymère. Après neutralisation de la solution filtrée, élimination de l'eau, extraction à l'acide formique du résidu, puis concentration de la solution obtenue, nous avons encore obtenu 0,3 g de polymère de masse moléculaire inférieure. Nous étudions les propriétés de ces polymères.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) K. Shibata, *Acta Phytochimica*, 2, 1926, p. 194; A. M. Polyakova et L. F. Vereshchagin, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 64, 1949, p. 687; A. B. Meggy, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 851; 1956, p. 1444.

(2) Par convention nous désignerons les polymères réguliers par les noms de polyglycyl-β-alanine ou de poly-β-alanyl-glycine suivant l'ordre d'enchaînement des motifs monomères. Toutefois dans la polymérisation du cyclo-β-alanyl-glycyle, l'ouverture du cycle pouvant s'effectuer en deux positions différentes, il est possible que le polymère obtenu présente une répartition statistique dans l'ordre des motifs monomères.

(3) S. Murahashi, H. Sekiguchi et H. Yuki, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1521; H. Sekiguchi, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1827.

(4) J. C. Sheehan et W. L. Richardson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6329; J. C. Sheehan, M. Goodman et W. L. Richardson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6391.

(5) A. W. C. Menzies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 32, 1910, p. 1615.

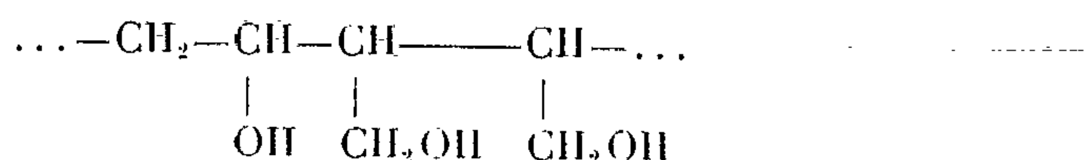
(6) M. Z. Magee et K. Hofmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1515; H. N. Rydon et P. W. G. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2542.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de Paris,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation du copolymère alcool vinylique-butène diol-1.4 à partir du copolyester d'acétate de vinyle et de maléate d'éthyle.* Note (*) de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Georges Champetier.

Le copolymère alcool vinylique-butène diol-1.4 est obtenu par réduction, au moyen de $LiAlH_4$, d'un copolyester préparé par copolymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle et du maléate d'éthyle. Caractéristiques des produits préparés.

Nous nous sommes proposés dans ce travail de partir d'un copolyester pour la préparation d'un macropolyol contenant des motifs à trois fonctions alcooliques portées par trois atomes de carbone consécutifs dans la chaîne moléculaire :

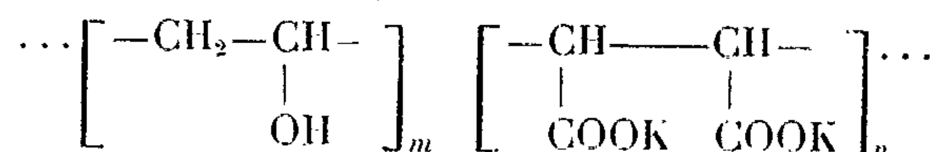


Le copolyester acétate de vinyle-maléate d'éthyle est préparé par une méthode analogue à celle déjà décrite dans la littérature [1] : chauffage durant 17 h, à 50°, d'un mélange équimoléculaire d'acétate de vinyle et de maléate d'éthyle, en présence de 1 % en poids de peroxyde de benzoyle. Le liquide visqueux qui en résulte est dilué avec de l'acétone et additionné d'un grand excès d'éther de pétrole (É 40-60°) qui précipite le produit de la copolymérisation sous la forme d'une masse plastique.

Ce polymère est purifié par redissolution dans l'acétone et reprécipitation avec de l'éther de pétrole puis séché sous vide.

L'*analyse* (calculé %, C 55,81; H 6,98; O 37,21; trouvé %, C 55,91; H 7.39; O 36,68) confirme la formation d'un polyester, sans toutefois révéler celle d'un copolyester, les compositions centésimales des deux monomères étant identiques. L'analyse spectrale dans l'infrarouge met en évidence le groupement >CO des esters par une bande de forte intensité à 5,75 μ. Deux autres bandes, à 8,15 et 9,75 μ, d'intensités plus faibles, peuvent être attribuées aux vibrations des groupes carbonyle de l'acétate de vinyle et du maléate d'éthyle.

La présence des motifs des deux monomères dans le copolyester est effectivement mise en évidence dans son produit de saponification au moyen de la potasse alcoolique, opération qui donne lieu à la formation du sel de potassium de l'acide poly-(hydroxydicarboxylique)



L'existence de ce sel a pu être confirmée par son spectre infrarouge composé de trois bandes larges : l'une, à 2,92 μ, témoigne de la présence

du groupe hydroxyle vinylique; les deux autres, à 6,37 et 7,22 μ, proviennent des vibrations du groupe carboxylique maléique. La combustion, à 750° en atmosphère d'oxygène, d'une quantité déterminée du sel de potassium, donne 51 à 52 % de cendres blanches. En admettant que ces cendres sont constituées uniquement par du carbonate de potassium, on peut établir au moyen de la teneur en potassium, le motif statistique du copolymère, correspondant ainsi à 1,62 unités vinyliques pour une unité maléique.

Le copolymère alcool vinylique-butène diol-1.4 est obtenu par réduction du copolyester avec $LiAlH_4$ au moyen d'un procédé que nous avons mis au point dans la préparation de l'alcool polyméthallylique ([2]). Une solution tétrahydrofurannique contenant des quantités égales de copolyester et d'acétate d'éthyle, est lentement additionnée, en agitant, de 5 fois environ la quantité théorique de $LiAlH_4$ en suspension dans ce même solvant. Après 5 h de chauffage au reflux avec agitation, suivi d'un repos de 16 h à la température ambiante, le liquide surnageant contenant en solution du copolyester et de l'hydrure n'ayant pas réagi, est décanté. La masse restante, épaisse et grise, est additionnée d'eau et d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à décomposition du complexe organométallique formé au cours de la réaction. L'élimination des sels minéraux est effectuée par dialyse contre l'eau distillée. La solution dialysée est concentrée, entre 70 et 85°, par évaporation, et le copolyol est coacervé par addition d'un excès d'acétone. Le coacervat lavé à l'acétone et à l'éther, donne après séchage une poudre ivoire. Le produit contient encore 1,25 % de cendres. Il est identifié par l'analyse élémentaire (calculé %, C 54,55; H 9,09; trouvé %, C 56,14; H 8,98) et par son spectre infrarouge qui révèle des bandes très larges : à 3,05 μ (bande caractéristique du groupe hydroxyle perturbé) et à 9,80 μ, bande pouvant être attribuée à la fonction alcool primaire. La bande caractéristique des alcools secondaires vers 9,05 μ ne se manifeste pas dans ce spectre. Le copolymère alcool vinylique-butène diol-1.4 est insoluble dans l'acétone, le méthanol, l'éthanol, le dioxanne, l'acide acétique, la pyridine et l'éther; il est soluble dans l'eau, le glycol éthylénique, la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et gonflable dans le *m*-crésol. Sa viscosité intrinsèque, à 25°, dans la diméthylformamide est $[\eta] = 0{,}17\,[10^2\ cm^3.g^{-1}]$. Chauffé à 320°, le produit ne fond pas, alors que le polyester qui a servi à sa préparation, fond à 95°, fait qu'on pourrait attribuer à une forte liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle.

(*) Séance du 29 avril 1963.

([1]) F. M. Lewis et F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1533.

([2]) F. Boyer-Kawenoki, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1792.

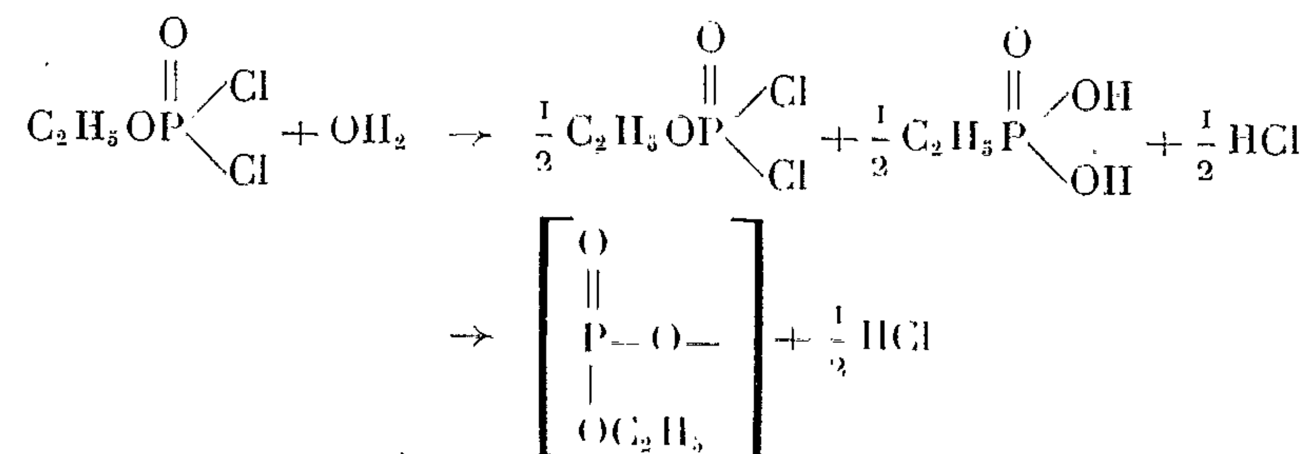
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la phosphorylation de composés hydroxyles par le polypyrophosphate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz** et **Jean-Pierre Vives**, présentée par M. Georges Champetier.

Le polypyrophosphate d'éthyle se comporte comme un agent de phosphorylation vis-à-vis de composés hydroxylés. Avec l'alcool éthylique, on obtient en particulier l'acide diéthylphosphorique; avec le glycol, de l'acide éthyl-hydroxyéthylphosphorique.

Dans un précédent travail ([1]), nous avons montré que les esters polypyrophosphoriques étaient très sensibles à l'hydrolyse. Il nous a paru intéressant d'étudier leur comportement vis-à-vis de composés organiques hydroxylés. Nous avons fait réagir le pyrophosphate d'éthyle sur l'alcool éthylique et sur l'éthane diol-1.2.

Préparation du polypyrophosphate d'éthyle. — A la méthode déjà décrite ([1]) (réaction du dichlorure d'éthylphosphoryle sur le diacide correspondant) nous avons préféré l'action directe, mole à mole, de l'eau sur le dichlorure d'éthylphosphoryle :



Cette modification permet d'éviter le stade de la préparation et de l'isolement des diacides.

L'eau est ajoutée dans le dichlorure d'éthyle phosphoryle vers 20 à 30°. L'émulsion est agitée et on laisse remonter la température suffisamment pour obtenir une phase homogène, tout en évitant l'emballement de la réaction. Le mélange est maintenu à la température ambiante sous agitation et sous un vide léger pour entraîner le gaz chlorhydrique formé.

Dès que le milieu réactionnel s'épaissit, la pression est abaissée à 1 ou 2 mm de mercure. La condensation est poursuivie pendant plusieurs jours à la température de 70 à 80° jusqu'à ce que la masse ne donne plus de précipité avec le nitrate d'argent en milieu faiblement nitrique.

Action de l'alcool éthylique. — L'alcool éthylique est ajouté au polymère en agitant énergiquement. Le mélange réactionnel devient rapidement homogène et s'échauffe jusqu'à 70° environ. La viscosité diminue considérablement au cours de la réaction. Le liquide obtenu finalement est très mobile à température ordinaire.

Une analyse chromatographique bidimensionnelle sur papier (1° dimension alcool ammoniacal; 2° dimension butanol acétique) révèle quatre taches correspondant à quatre composés phosphorés acides. Deux de ces taches peuvent être attribuées respectivement à l'acide orthophosphorique et à l'acide monoéthylphosphorique.

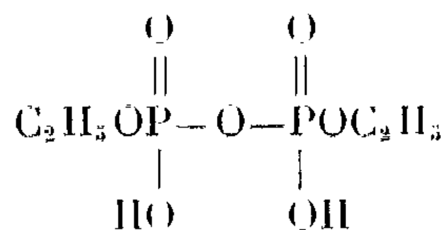
Le produit brut de la réaction est dissous dans l'éther. De cette solution éthérée, les acides sont précipités sous forme de sels d'ammonium par barbotage d'ammoniac. Les sels précipités présentent un chromatogramme identique à celui du produit brut. Nous avons effectué une séparation chromatographique quantitative monodimensionnelle (alcool ammoniacal) sur papier Whatman n° 3, sur 5 g de produit. Par élution, nous avons recueilli quatre fractions d'un poids total de 2,8 g. Nous pensons que les pertes sont dues à une élution incomplète.

Les résultats de cette séparation sont rapportés dans le tableau suivant :

	C (%).	H (%).	N (%).	P (%).	Poids de la fraction recueillie.
Fraction I, trouvé	14,14	6,77	10,4	22,35	1,067
Fraction II, »	16,69	6,88	9,81	21,22	0,5114
$PO_4HNH_4C_2H_5$, calculé	16,77	6,99	9,78	21,67	–
Fraction III, trouvé	17,96	6,45	11,58	20,45	0,3275
$P_2O_7(C_2H_5)_2(NH_4)_2$, calculé	17,91	6,71	10,44	23,06	–
Fraction IV, trouvé	27,89	7,88	7,79	18,02	0,4848
$PO_4(NH_4)(C_2H_5)_2$, calculé	28,07	8,18	8,14	18,11	–

Les résultats analytiques et le chromatogramme de la fraction I nous permettent d'évaluer sa composition à 84 % d'acide éthylphosphorique et 16 % d'acide orthophosphorique. La fraction II correspond à l'acide éthylphosphorique, pratiquement pur.

La fraction III serait un mélange d'acide éthylphosphorique et d'un composé non identifié avec certitude qui semblerait être



à raison de 15 % du premier pour 85 % du second.

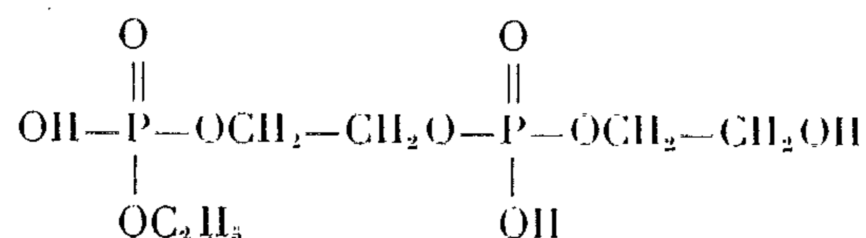
La fraction IV est de l'acide diéthylphosphorique.

Une estimation approximative permet de fixer sur le produit brut le taux d'acide éthylphosphorique obtenu à 60 % celui de l'acide diéthylphosphorique à 20 %.

L'action de l'alcool éthylique sur le polypyrophosphate d'éthyle est une réaction exothermique de phosphorylation ayant lieu par rupture des ponts pyrophosphoriques.

Action de l'éthanediol-1.2. — La réaction est conduite comme précédemment. La température du mélange monte jusqu'à 60-70°, tandis que

la viscosité diminue. Cependant, la viscosité finale du produit obtenu est plus élevée que dans le cas de l'alcool éthylique. Un dosage acidimétrique indique deux acidités différentes. La première représente 8,8 % de groupes OH, la deuxième 4,3 %. L'analyse chromatographique bidimensionnelle révèle six taches correspondant à six composés phosphorés acides. Une de ces taches correspond à celle de l'acide éthylphosphorique. Trois autres ont pu être identifiées respectivement à celle correspondant à l'acide hydroxyéthylphosphorique, et à un dimère de formule :



Ces différents acides ont été obtenus et isolés au cours de l'hydrolyse de l'ester cyclique : l'éthylphosphate d'éthylène. Il ne nous a pas été possible de préciser la nature des deux taches restantes. Une séparation chimique ou chromatographique de ce mélange aussi complexe n'a pas été entreprise. Dans ces conditions, aucun bilan ne peut être établi. Cependant, les résultats d'acidimétrie nous permettent d'affirmer qu'il se forme sensiblement la moitié de composés diacides pour la moitié de composés monoacides. Parmi ces derniers, outre la présence de l'acide éthyl-hydroxyéthylphosphorique on trouve un dimère. Ceci semble prouver qu'en plus de la réaction de phosphorylation se produirait une réaction de polymérisation des produits de la glycolyse que nous étudirons ultérieurement.

Nous nous proposons également d'étudier l'action d'autres composés hydroxylés, notamment des sucres sur cet agent de phosphorylation.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) A. MUNOZ et J.-P. VIVES, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1798.

(*Laboratoire de Chimie-Agrégation, Faculté des Sciences de Toulouse* et *Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Cinétique de transformation et fonction d'acidité en milieu alcalin.* Note (*) de M. **Robert Schaal** et Mlle **Françoise Peuré**, présentée par M. Georges Champetier.

La vitesse de transformation du paradinitrobenzène en milieu fortement alcalin dans le méthanol est proportionnelle à l'activité de l'ion basique, déduite de la fonction d'acidité du mélange. Cette constatation permet de proposer un mécanisme de décomposition en deux stades.

La transformation du paradinitrobenzène en présence d'agents alcalins dilués a été étudiée par Steger [1] : ions méthoxyl et éthoxyl dans les alcools correspondants, puis par Parijs [2] et Bolto et Miller [3] : la réaction suit une loi du deuxième ordre. Récemment, Tommila et Murto appliquent cette décomposition à l'étude de l'équilibre



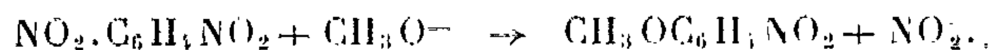
$$C_2H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + OH^-,$$

dans des milieux hydroalcooliques.

La constante de vitesse du deuxième ordre est de $1{,}97.10^{-7}$ l.mole^{-1}.s^{-1} à 25°C, dans le méthanol comme solvant et cette valeur favorable nous a amené à étudier la transformation dans des solutions concentrées de méthoxydes alcalins dans le méthanol absolu.

Dans ces conditions et en opérant avec des concentrations de paradinitrobenzène relativement faibles par rapport à celle de l'agent alcalin, l'ordre de la réaction dégénère, mais la constante de vitesse obtenue, du pseudo-premier ordre, varie fortement lorsque la concentration augmente.

Mode opératoire. — Le paradinitrobenzène réagit avec les ions méthoxydes, suivant la réaction globale



$$NO_2.C_6H_4NO_2 + CH_3O^- \rightarrow CH_3OC_6H_4NO_2 + NO_2^-.$$

La transformation peut-être suivie par spectrophotométrie ultraviolette car le réactif et le *p*-nitroanisole présentent des spectres d'absorption différents. A la longueur d'onde de 3 050 Å, le coefficient d'absorption du premier est de 1 800 et celui du second de 11 000. Cette méthode d'analyse est très précise aux températures où il est possible de thermostater l'appareil. La concentration de paradinitrobenzène finale, dans le méthanol absolu, est de $0{,}60.10^{-4}$ mole/l, toujours négligeable devant celle du méthoxyde.

Résultats. — La transformation a été suivie d'abord dans des solutions de méthoxyde de sodium, puis de méthoxyde de lithium. Les différentes valeurs de la constante de vitesse (en s^{-1}) sont indiquées dans les tableaux I (sodium) et II (lithium) ($t = 20$°C).

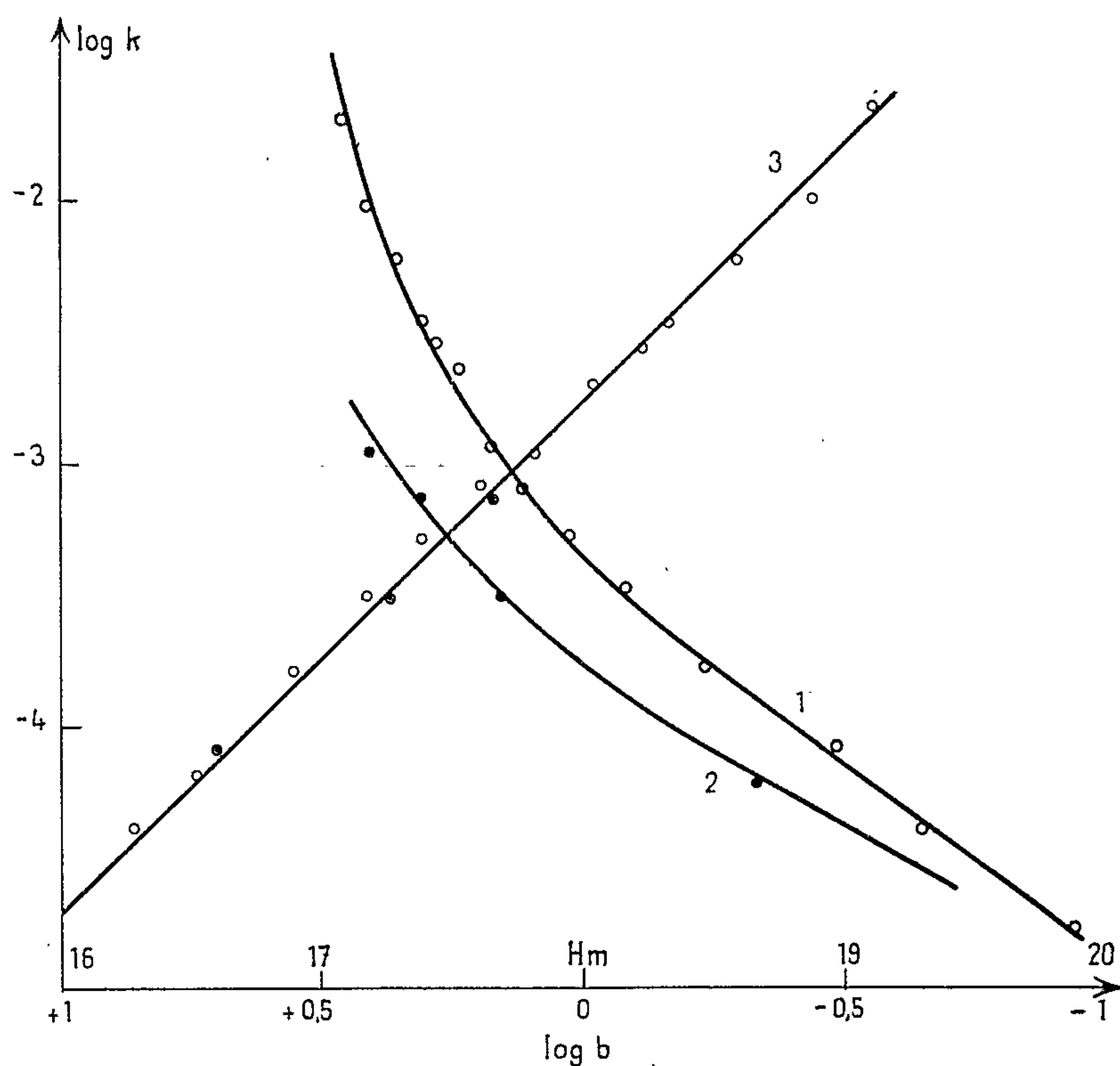
TABLEAU I.

CH_3ONa (moles.l^{-1})...	0,114	0,228	0,336	0,588	0,860	-
k (s^{-1})...............	1,72	4,12	8,55	17,05	31,6	-
b....................	1,08	1,30	1,51	1,73	1,94	2,03
k....................	53,7	82,4	110	200	267	343
b....................	2,32	2,61	2,87	-	-	-
k....................	600	963	2050	-	-	-

TABLEAU II.

CH_3OLi (moles.l^{-1}).........	0,46	1,40	2,01	2,47
k..........................	6,44	31,2	76,7	115

La constante expérimentale devrait être proportionnelle à la concentration du méthoxyde de solution, d'après la réaction globale ci-dessus, mais elle augmente beaucoup plus fortement, comme les deux courbes 1 (Na) et 2 (Li) de la figure qui représentent les variations de la fonction $\log k = f(\log b)$, le montrent. De plus, à égalité de concentration du

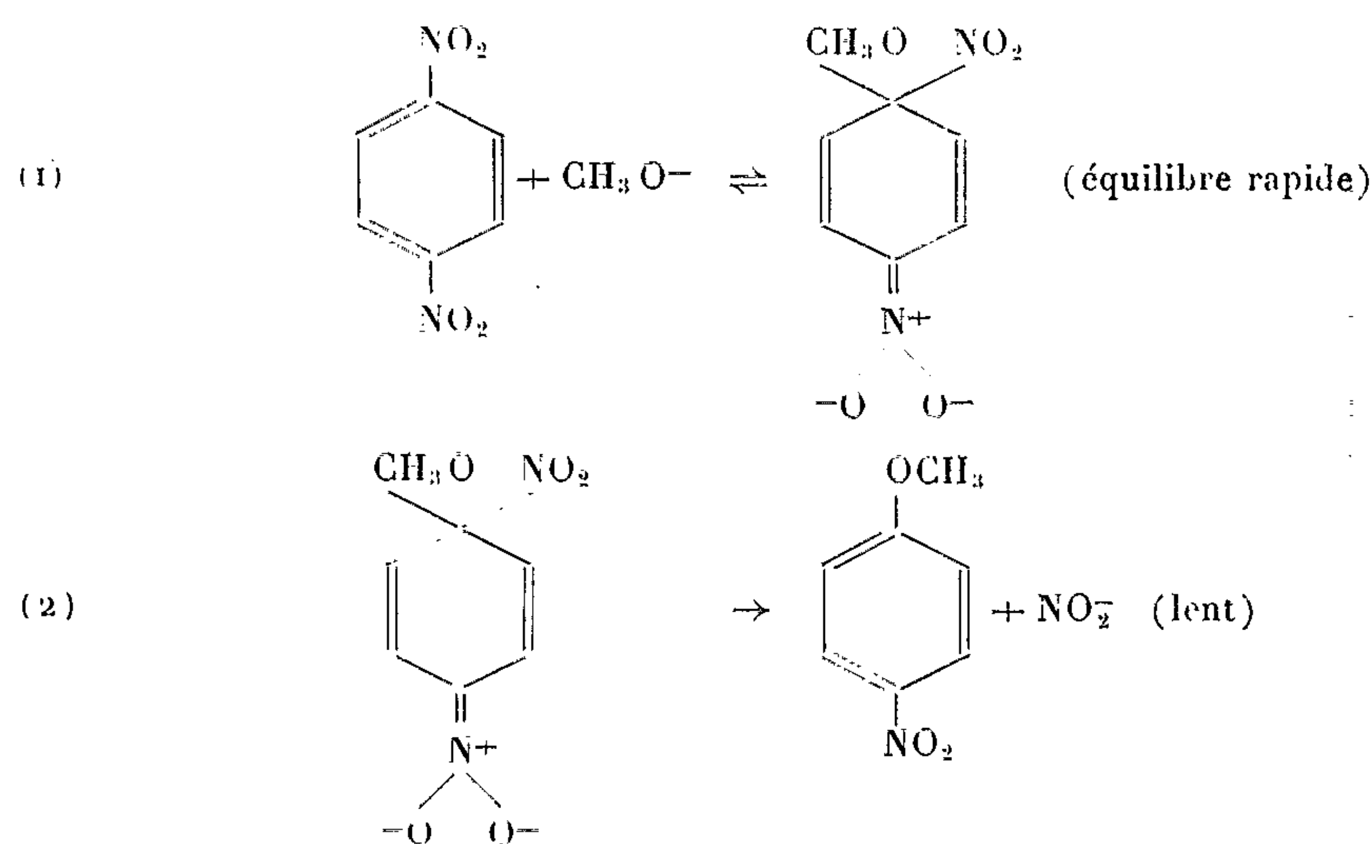


méthoxyde, la vitesse est différente suivant qu'il s'agit d'ion Na^+ ou d'ion Li^+. Sur la même figure nous avons représenté la fonction (3) $\log k = f(H_M)$; avec H_M, fonction d'acidité des méthoxydes alcalins dans le méthanol absolu, établie par Lambert et Schaal ([5]) : la constante de vitesse est alors proportionnelle à l'activité du méthoxyde (antilogarithme de la fonction d'acidité H_M) sur toute la gamme de concen-

trations étudiées, avec une pente de 1. De plus, à égalité de fonction d'acidité, les solutions de méthoxydes de lithium et de sodium, produisent le même effet sur la vitesse de décomposition du paradinitrobenzène : seule leur niveau de basicité est important.

Interprétation. — La proportionnalité avec la fonction d'acidité est en faveur d'un mécanisme plus complexe qu'une simple réaction bimoléculaire.

La décomposition du paradinitrobenzène s'effectuerait en deux stades :



Le premier stade consiste en un équilibre rapide de pseudo-acidité (ou antibasicité) déjà notée pour les polynitrobenzènes par Schaal [6] et le deuxième stade en une réaction monomoléculaire lente.

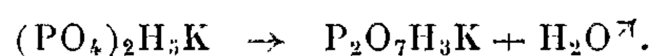
(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) A. STEGER, *Rec. Trav. Chim.*, 18, 1899, p. 13; *Z. Phys. Chem.*, 49, 1904, p. 329.
(2) H. PARIJS, *Rec. Trav. Chim.*, 48, 1929, p. 560.
(3) B. A. BOLTO et J. MILLER, *Austral. J. Chem.*, 9, 1956, p. 74.
(4) E. TOMMILA et J. MURTO, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 53.
(5) R. SCHAAL et G. LAMBERT, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1164.
(6) R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 701.

(*E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates acides* $H_5K(PO_4)_2$ *et* $H_3KP_2O_7$. Note (*) de MM. **Pierre Silber** et **Alain Norbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation par voie aqueuse et caractérisation par leurs diagrammes Debye-Scherrer des phosphates $H_5K(PO_4)_2$ et $H_3KP_2O_7$. Étude de leur stabilité thermique. Mise en évidence de la réaction



$$(PO_4)_2H_5K \rightarrow P_2O_7H_3K + H_2O^{\nearrow}.$$

Le pyrophosphate triacide de potassium est isolé pour la première fois.

L'existence d'un orthophosphate acide de potassium, de formule $H_5K(PO_4)_2$ ou H_2KPO_4, H_3PO_4, et appelé couramment « orthophosphate hémipotassique » est connue depuis longtemps ([1]). Ce sel constitue une phase solide stable dans le système ternaire H_3-KOH-H_2OPO_4 [([2]), ([3]), ([4])]. De 0 à 50°C, sa solubilité est incongruente [([3]), ([4])].

Des études en cours dans notre laboratoire nous ont amené à préciser quelques propriétés de ce phosphate. Nous le préparons par évaporation sous vide, à 20°C et en présence d'anhydride phosphorique, d'une solution aqueuse d'orthophosphate H_2KPO_4 et d'acide orthophosphorique contenant environ 10 % d'acide en excès sur la composition stœchiométrique H_2KPO_4, H_3PO_4. Le résidu d'évaporation se présente sous la forme d'un enchevêtrement d'aiguilles mouillées d'acide orthophosphorique. Ce résidu est lavé copieusement et plusieurs fois de suite à l'éther éthylique sec. Entre chaque lavage, le sel est broyé aussi finement que possible.

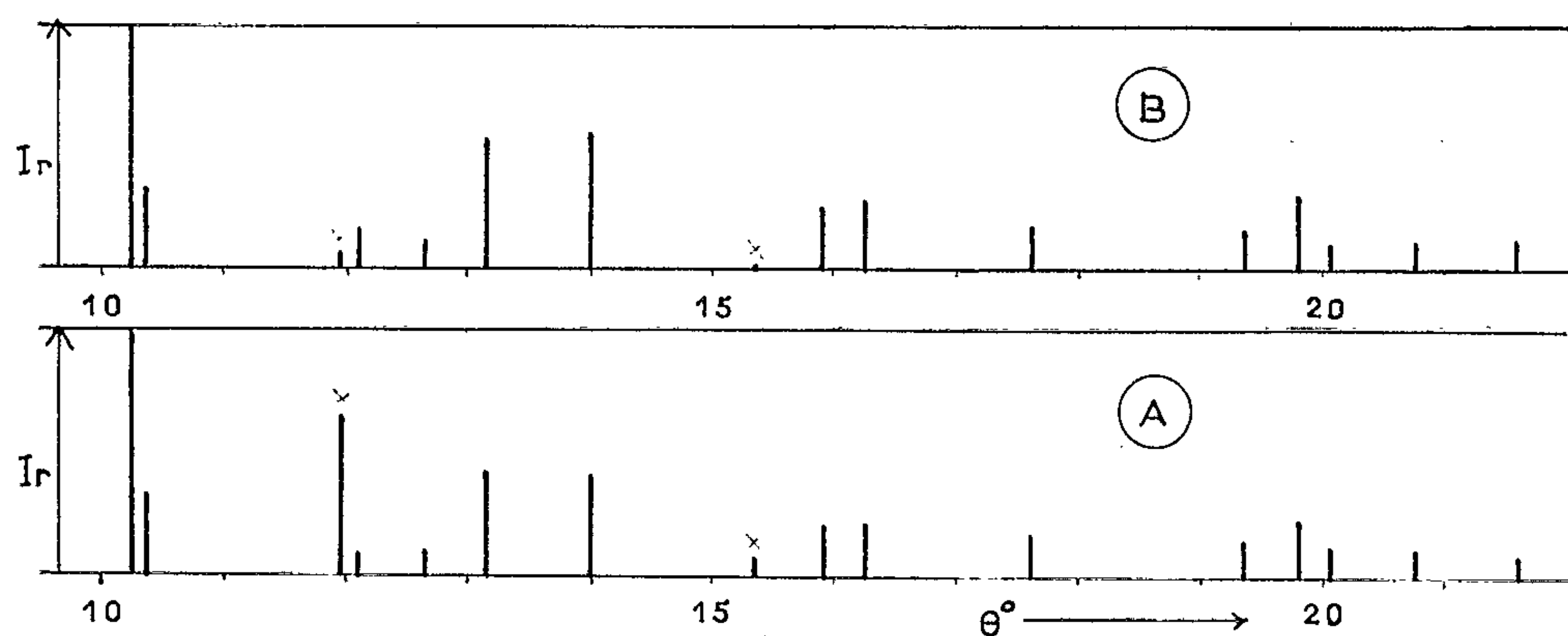
Contrairement à ce qui était admis, l'orthophosphate hémipotassique pur n'est pas du tout hygroscopique. Tout au plus peut-on constater à l'air une légère agglomération des cristaux, mais sans prise de poids notable, de 2 à 3 ‰ en quelques jours, et encore faut-il que le degré hygrométrique soit élevé. L'hygroscopicité se manifeste quand le sel est souillé d'acide phosphorique. Des traces d'acide suffisent.

Nous avons déterminé le diagramme Debye-Scherrer du phosphate hémipotassique au diffractomètre à compteur avec le rayonnement monochromatique K_α du cuivre. Ce diagramme est très fourni en raies de faible intensité. En voici les plus importantes, dans l'ordre décroissant des distances réticulaires en angströms : 4,33 (ttF), 4,29 (m), 3,67 (m), 3,51 (m), 3,38 (tF), 3,18 (tF), 2,812 (F), 2,753 (F), 2,547 (F), 2,325 (m), 2,274 (F), 2,246 (m), 2,174 (m), 2,092 (m), 1,971 (m), 1,947 (m), 1,660 (m).

Ce système de raies permet d'identifier le phosphate $H_5K(PO_4)_2$ dans des mélanges, en particulier dans ceux avec l'orthophosphate H_2KPO_4, ce qui nous a permis de mettre au point une méthode de contrôle par radiocristallographie. Nous avons limité cette méthode aux mélanges

riches en phosphate hémipotassique, en enregistrant dans des conditions identiques les diagrammes Debye-Scherrer de mélanges synthétiques des deux sels H_2KPO_4 et $H_5K(PO_4)_2$ pris en proportions connues. Dans les diagrammes de ces mélanges, l'intensité relative de la raie la plus forte du phosphate H_2KPO_4 ($\theta = 11^o,95$) est sensiblement proportionnelle à la teneur de ce sel dans les mélanges, à condition de prendre comme base des intensités des raies d'un diagramme donné l'intensité de la raie la plus forte du phosphate hémipotassique ($\theta = 10^o,95$).

Cette méthode de contrôle a été très utile d'une part pour dresser le tableau des raies caractéristiques du phosphate $H_5K(PO_4)_2$, d'autre part pour mettre au point sa méthode de préparation. En effet, la solubilité non congruente du phosphate hémipotassique fait de l'orthophosphate H_2KPO_4 l'impureté pratiquement inévitable si l'excès d'acide ortho-



phosphorique est insuffisant dans les solutions soumises à l'évaporation. D'autre part, l'éther à l'ébullition, par exemple au soxhlet, décompose le phosphate hémipotassique. Le lavage des résidus d'évaporation doit donc se faire à froid. La figure illustre bien notre méthode de contrôle par radiocristallographie. Elle schématise deux diagrammes : l'un, A, correspond à un mélange synthétique des deux phosphates en question (5 % de H_2KPO_4), l'autre, B, correspond à un échantillon de $H_5K(PO_4)_2$ qui a subi un début de décomposition (0,5 % de H_2KPO_4). Les raies de l'orthophosphate H_2KPO_4 sont marquées d'une croix.

L'orthophosphate hémipotassique pur est stable à l'air jusqu'à sa température de fusion. Il commence à perdre de l'eau un peu au-delà, vers 130°C. Mais sous vide, sa thermolyse débute vers 100°C, donc bien avant la fusion, et la tension de vapeur d'eau atteint quelques millimètres de mercure à 104°C. Un résidu de pyrolyse jusqu'à poids constant, obtenu sous vide poussé entre 100 et 104°C, possède un radiogramme qui ne correspond à aucun de ceux connus pour des phosphates de potassium. Perte de poids et analyse chimique font envisager la formation de pyrophosphate de potassium monométallique $H_3KP_2O_7$.

A notre connaissance, le pyrophosphate triacide de potassium n'a jamais été obtenu jusqu'à présent. Nous avons réussi à le préparer en évaporant sous vide une solution aqueuse qui renferme une mole d'acide pyrophosphorique par mole de potasse. La solution d'acide $H_4P_2O_7$ est préparée selon la méthode préconisée par Cornec ([5]). A 20°C, l'évaporation donne assez vite une masse pâteuse dans laquelle les premières traces de cristallisation peuvent apparaître au bout de quelques jours. Mais ce n'est qu'après plusieurs mois que la masse est assez dure pour être broyée. Le diagramme de poudre enregistré alors est caractéristique du sel préparé.

Les raies principales qui permettent d'identifier le pyrophosphate $H_3KP_2O_7$ correspondent aux distances réticulaires suivantes, en angströms : 5,90 (m), 3,30 (F), 3,67 (m), 3,49 (F), 3,38 (F), 3,26 (m), 3,18 (m), 2,985 (m), 2,812 (m), 2,753 (m), 2,635 (m), 2,326 (m), 1,980 (m), 1,905 (m).

Ces raies sont précisément celles du résidu de pyrolyse sous vide du phosphate hémipotassique. Nous avons donc isolé par deux voies distinctes le pyrophosphate triacide de potassium.

Le domaine de stabilité thermique de ce pyrophosphate, qui n'est pas hygroscopique, a été précisé. La fusion de ce sel intervient à partir de 104°C. Elle n'est pas franche. Mais elle se produit sans perte de poids. Cette dernière n'est décelable qu'au-dessus de 130°C. Après refroidissement, on recueille une masse pâteuse qui recristallise lentement à — 20°C. Le diagramme Debye-Scherrer du produit recristallisé est identique à celui du pyrophosphate avant fusion, ce qui n'implique d'ailleurs pas que la fusion soit congruente.

Il résulte de tout cela que la réaction de décomposition sous vide du phosphate hémipotassique s'écrit :



$$H_5K(PO_4)_{2\,\text{solide}} \rightarrow H_3KP_2O_{7\,\text{solide}} + H_2O^{\nearrow}_{\text{vapeur}}.$$

Cette réaction débute vers 100°C. Les deux sels sont sans action mutuelle aussi longtemps qu'ils restent solides. Si l'un d'eux fond, le système se complique. Notons que dans l'intervalle de température disponible, de 100 à 104°C, cette réaction de formation du pyrophosphate est lente. Il est difficile d'obtenir ce sel pur par cette méthode.

(*) Séance du 29 avril 1963.

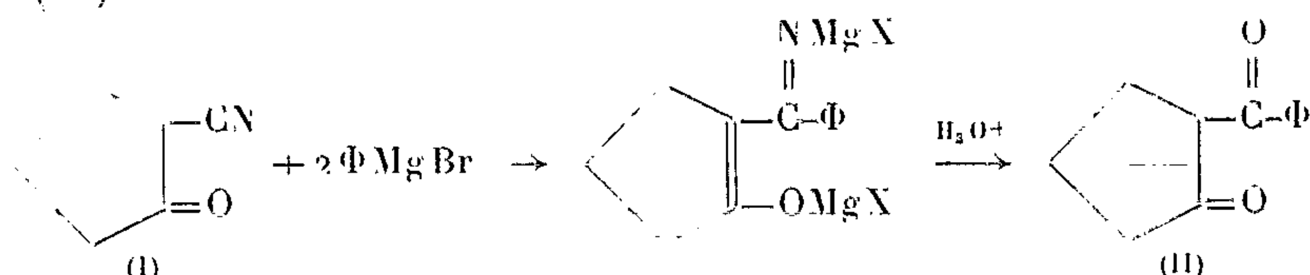
([1]) STAUDENMAIER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 5, 1894, p. 394.
([2]) MENZEL et VON SAHR, *Z. Elektrochem.*, 43, 1937, p. 104.
([3]) BERG, *Kalii* (U. R. S. S.), 1, 1938, p. 28 à 36 et *Bull. Acad. Sc.* (U. R. S. S.), 1, 1938, p. 147 à 166.
([4]) RAVICH, *Kalii* (U. R. S. S.), 10, 1936, p. 32 à 37.
([5]) CORNEC, *Ann. Chim.*, (8), 30, 1913, p. 92.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 8, rue de l'École Normale, Montpellier.*)

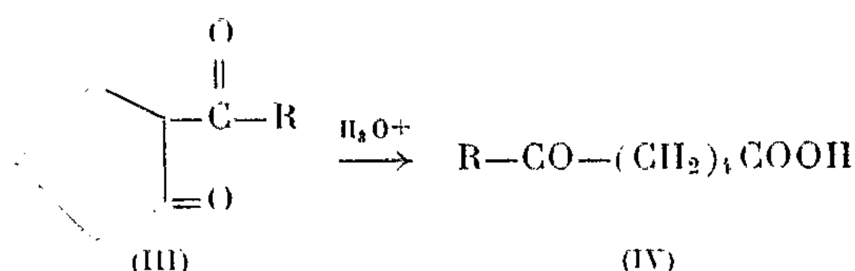
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la cyano-2 cyclopentanone. Préparation d'énaminocétones et de la benzoyl-2 cyclopentanone.* Note (*) de MM. **Olivier Riobé**, **Maurice Lamant** et **François Bussière**, présentée par M. Marcel Delépine.

Un excès d'organomagnésien réagissant avec la cyano-2 cyclopentanone, permet d'obtenir, après hydrolyse en présence de $ClNH_4$, des énaminocétones. Celles-ci, traitées par la quantité calculée d'acide sulfurique 2 N, sont transformées en β-dicétones.

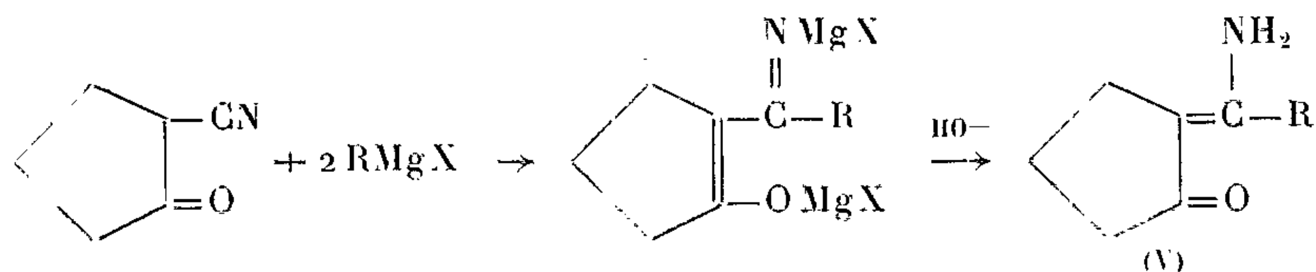
Dans une Note déjà ancienne ([1]), l'un de nous avait décrit la préparation de la benzoyl-2 cyclopentanone (II) par condensation du bromure de phénylmagnésium sur la cyano-2 cyclopentanone (I). Le produit cristallisé que nous avions isolé fondait à 117° et avait été à tort identifié avec la dicétone (II) :



A la suite de cette Note, le Professeur Eistert, dans une correspondance amicale ([2]), mettait en doute la possibilité de préparer (II) par cette méthode. M. Lamant reprenait alors cette réaction, en opposant d'abord à la cyano-2 cyclopentanone les organomagnésiens aliphatiques. Il décrivait ([3]) la préparation des acyl-2 cyclopentanones (III) et obtenait également, par ouverture du cycle, une petite quantité d'acides ε-cétoniques (IV).



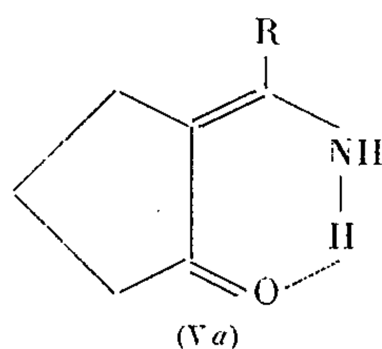
Dans une communication orale ([4]) devant la Société chimique de France, le même auteur décrivait la préparation des énaminocétones (V) correspondantes aux dicétones (III). Elles étaient isolées après hydrolyse du complexe magnésien intermédiaire par une solution de $ClNH_4$:



Dans les mêmes conditions, en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur la cynao-2 cyclopentanone, on obtenait, avec un rendement

de 85 %, l'α-aminobenzylidène-2 cyclopentanone (VI) qui se présente en cristaux blancs jaunâtres, F 118°,5; N % : calculé, 7,49; trouvé, 7,6.

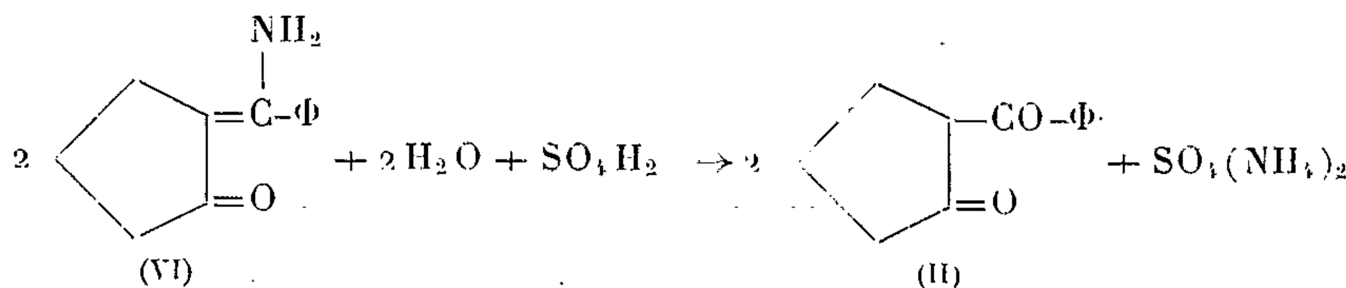
Tous les spectres infrarouges des énaminocétones indiquent une forme chélatée (V*a*). Les rendements des réactions et les points de fusion sont indiqués ci-après :



(V*a*)

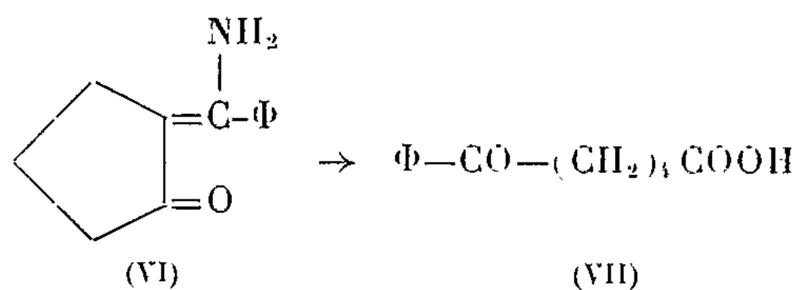
R.	Rdt (%).	F (°C) (Maq.).
C_2H_5	78	87
n-C_3H_7	80	77
n-C_4H_9	70	60
C_6H_5	85	118,5

Toutes les énaminocétones (V), traitées en solution hydroalcoolique à 50 % et au bain-marie bouillant, par la quantité théorique d'acide sulfurique 2N, sont transformées quantitativement en acyl-2 cyclopentanones (III). Dans ces mêmes conditions, la benzoyl-2 cyclopentanone (II) est obtenue avec des rendements supérieurs à 90 %. F 43°; $É_{16}$ 172°.



La disemicarbazone fond à 235°,5 [litt. ([7a]) : 235°].

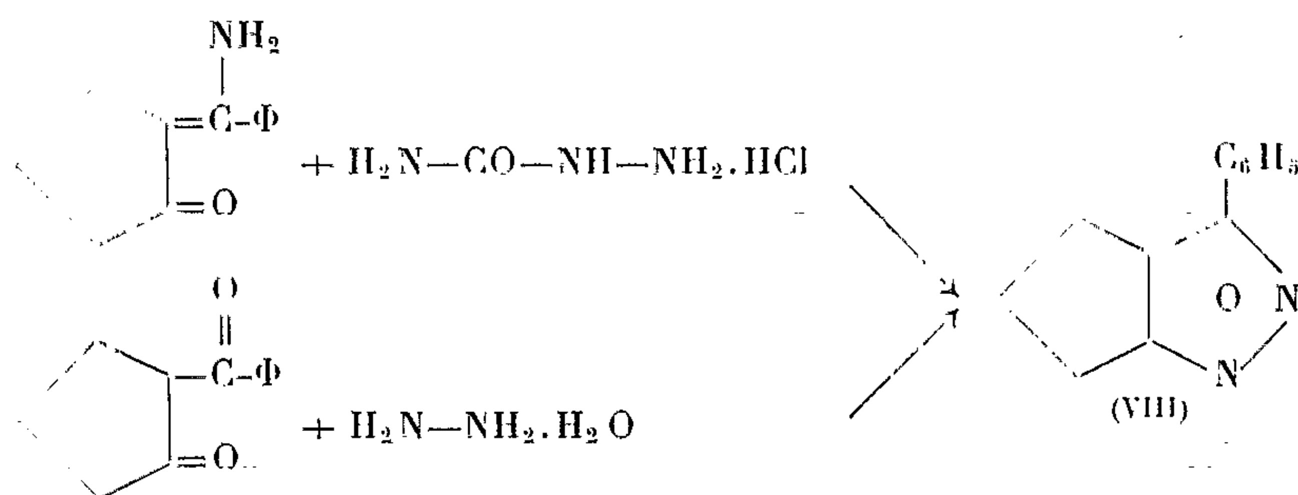
Sans mettre en doute les indications données par Eistert ([5]), Campbell et Harmer ([6]), il y a cependant possibilité d'obtenir aisément la dicétone (II) avant l'ouverture du cycle cyclopentanique, ouverture qui se produit lorsque l'hydrolyse est effectuée avec un excès d'acide sulfurique : on obtient alors l'acide benzoyl-5 valérianique :



Cet acide fond à 77-78° et sa semicarbazone à 183° [litt. ([7b]) : 183°].

L'α-aminobenzylidène-2 cyclopentanone (VI) traitée par le chlorhydrate de semicarbazide conduit au *phényl-3 triméthylène-4.5 pyrazol* (VIII), F 144°,

produit pouvant être aussi obtenu par action de l'hydrate d'hydrazine sur la benzoyl-2 cyclopentanone.



(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) O. RIOBÉ et L. GOUIN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1889.
(2) Correspondances relatées dans *Liebigs Ann. Chem.*, 650, 1961, p. 158.
(3) M. LAMANT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2380.
(4) M. LAMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 11-12, 1958, p. 1322.
(5) B. EISTERT et H. WURZLER, *Liebigs Ann. Chem.*, 650, 1961, p. 157.
(6) R. D. CAMPBELL et W. L. HARMER, *J. Org. Chem.*, 1963, p. 379.
(7a) E. BAUER, *Ann. Chim.*, 1, 1914, p. 401.
(7b) E. BAUER, *Ann. Chim.*, 1, 1914, p. 394.

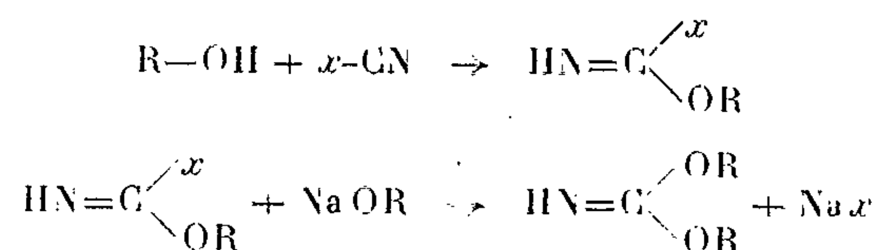
(*Laboratoire de Chimie organique, Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénures de cyanogène sur quelques phénols. Cyanates et iminocarbonates d'aryle.* Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation et propriétés du cyanate du diphényl-2.6 phénol et de quelques iminocarbonates et polyiminocarbonates dérivant respectivement de phénols et de diphénols polyhalogénés.

Plusieurs publications ont été consacrées aux esters de l'acide cyanique dont l'obtention a été signalée pour la première fois par Cloëz [1]. Cet auteur préparait ce qu'il considérait comme des cyanates d'alcoyle R—OCN et nommait cyanétholines, par action de chlorure de cyanogène sur les alcoolates de sodium en solution dans l'alcool correspondant ou dans l'éther éthylique.

Une étude critique des résultats de Cloëz et d'auteurs ultérieurs [2] a été faite en 1895 par J. U. Nef [3]; celui-ci montre que le chlorure et le bromure de cyanogène purs sont sans action, même à 50°, sur l'éthylate de sodium exempt d'alcool éthylique en milieu d'éther anhydre et que, par contre, ces halogénures réagissent sur les alcoolates de sodium en présence d'alcools et sur le phénate de sodium en présence de phénol, en donnant naissance à des esters iminocarboniques; ces esters résulteraient de l'action d'alcoolate, respectivement de phénate, sur un halogénure d'iminocarbonate d'alcoyle ou d'aryle formé dans une première phase par action d'alcool ou de phénol sur l'halogénure de cyanogène :

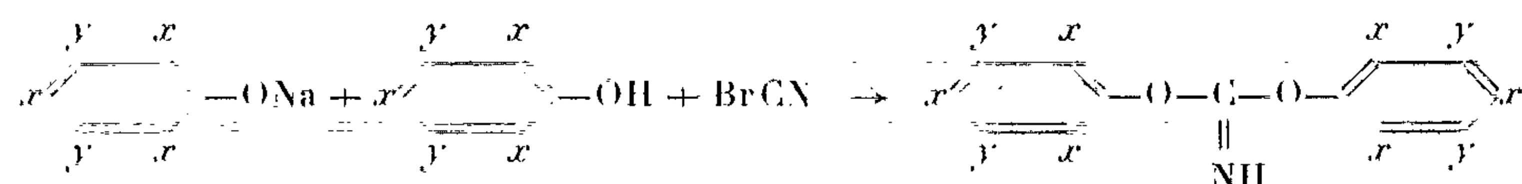


La formation concomitante dans ces réactions d'esters cyanuriques en quantités croissantes avec la température est due à la polymérisation d'esters cyaniques qui prendraient naissance par décomposition de l'ester iminocarbonique et peut-être de l'halogénure d'ester formé intermédiairement. Signalons toutefois que ces halogénures d'esters n'ont jamais été isolés.

A l'exception d'un Mémoire de A. Hantzsch et L. Mai [4] paru peu après celui de J. U. Nef et qui confirme les résultats de cet auteur et d'un brevet protégeant la préparation de polyiminoesters dérivés de diphénols $p.p'$ [5], aucune contribution nouvelle n'a été apportée à la connaissance des réactions entre les halogénures de cyanogène et les phénols jusqu'à la parution en 1960 d'une Note succinte de Stroh et Gerber [6] annonçant l'obtention d'esters cyaniques de phénols polysubstitués possédant tous des groupes tertiobutyle en positions O.O'.

Il apparaît que, dans ce cas, ces esters se forment par contact entre le bromure de cyanogène et le phénate en milieu anhydre, en l'absence de phénol et que la présence de groupes encombrants en positions O.O′ suffit à empêcher leur trimérisation.

Ces résultats nous ont incités à examiner le comportement vis-à-vis des halogénures de cyanogène, des dérivés alcalins de phénols polysubstitués dont la réactivité est à l'étude dans notre laboratoire. En mettant en œuvre tout d'abord les dérivés sodés des monophénols polyhalogénés en milieu anhydre, nous n'avons pu que confirmer les résultats obtenus par Hantzsch et Mai dans le cas du phénol ordinaire et du parabromophénol; en présence d'un excès d'halogénure de cyanogène, aux environs de 0°, il ne se forme que les esters iminocarboniques et le rendement ne dépend que de la quantité de phénol libre existant dans le milieu; avec des quantités équimoléculaires de phénate et de phénol ce rendement est quasi quantitatif, alors qu'en l'absence de phénol, il est insignifiant; les petites quantités d'iminocarbonate formé correspondant vraisemblablement au phénol libéré par l'action sur le phénate de traces d'eau présentes dans le milieu :



a. $x = y = Cl$ (F 220°). Analyse : $C_{13}HO_2NCl_{10}$, calculé %, C 28,0; H 0,18; N 2,51; Cl 63,61; trouvé %, C 28,0; H 0,22; N 2,54; Cl 63,28.

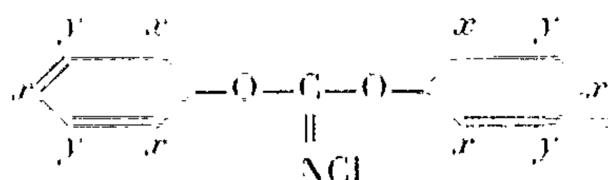
b. $x = Cl$, $y = H$ (F 118°). Analyse : $C_{13}H_5O_2NCl_6$, calculé %, C 37,18; H 1,20; N 3,34; Cl 50,66; trouvé %, C 37,19; H 1,30; N 3,27; Cl 50,67.

c. $x = y = Br$ (F > 320°). Analyse : $C_{13}HO_2NBr_{10}$, calculé %, C 15,6; N 1,4; Br 79,9; trouvé %, C 15,45; N 1,42; Br 80,08.

d. $x = Br$, $y = H$ (F 154°). Analyse : $C_{13}H_5O_2NBr_6$, calculé %, C 22,76; H 0,72; N 2,04; Br 69,86; trouvé %, C 22,80; H 0,8; N 2,03; Br 69,60.

Ces divers esters iminocarboniques sont scindés par les solutions hydroalcooliques de soude caustique à ébullition avec régénération des phénols. Soumis à l'action d'hypochlorite de butyle tertiaire en milieu de tétrachlorure de carbone à température ordinaire, ils sont transformés en dérivés N-chlorés, composés porteurs d'un atome de chlore actif qui réagissent instantanément et quantitativement avec les solutions neutres ou acides d'iodures alcalins avec mise en liberté d'iode et formation des iminocarbonates de départ :

a. $x = y = Cl$ (F 230°);
b. $x = Cl$, $y = H$ (F 209°);
c. $x = Br$, $y = H$ (F 231°).



Nous avons examiné ensuite l'action du bromure de cyanogène sur des diphénols halogénés en présence de leurs dérivés sodés et préparé ainsi les polyiminocarnobates correspondant à la dichloro-2.6 hydroquinone, à la tétrachlorohydroquinone et au tétrachloro-2.6.2'.6' dihydroxy-1.1' diphényle : avec $x = y = \mathrm{Cl}$ et $x = \mathrm{Cl}$, $y = \mathrm{H}$:

Analyse : $C_{13}H_5O_2NCl_4$, calculé %, 44,74; H 1,44; N 4,01; Cl 40,64; trouvé %, C 44,34; H 1,60; N 4,07; Cl 40,80.

Mode opératoire. — On dissout 0,1 mol-g de diphénol dans 0,1 mol-g de soude caustique à 10 %, on ajoute quelques gouttes de chlorhydrate de triméthylamine agissant comme catalyseur et l'on introduit petit à petit sous forte agitation un peu plus de 0,1 mol-g de bromure de cyanogène en solution aqueuse. Il y a précipitation de polyiminocarbonate qu'on lave à l'eau puis à l'alcool.

Enfin, il nous a paru particulièrement intéressant de soumettre à l'action du bromure de cyanogène le diphényl-2.6 phénate de sodium, étant donné l'encombrement stérique important du groupe phényle; en suspension dans l'éther anhydre, à température ordinaire, il se forme effectivement un ester cyanique stable :

(F 83°) (A)

(F 242°) (B)

Cet ester, par saponification alcaline régénère le diphénylphénol; par chauffage avec le pentachlorophénol en solution benzénique, il conduit à un iminocarbonate d'aryle qui semble être le premier représentant de la classe des esters iminocarboniques mixtes d'aryle (B).

Analyse pour le cyanate de diphényl-2.6 phényle (A) : $C_{19}H_{13}ON$, calculé %, C 84,10; H 4,83; O 5,90; N 5,17; trouvé %, C 83,80; H 5,09; O 5,95; N 5,18.

Masse moléculaire : calculé, 271,3; trouvé, 275.

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge déterminé sur des solutions tétrachlorocarboniques présente les vibrations caractéristiques du noyau benzénique et celles du groupe —OCN à 2 240 et 2 270 cm^{-1}.

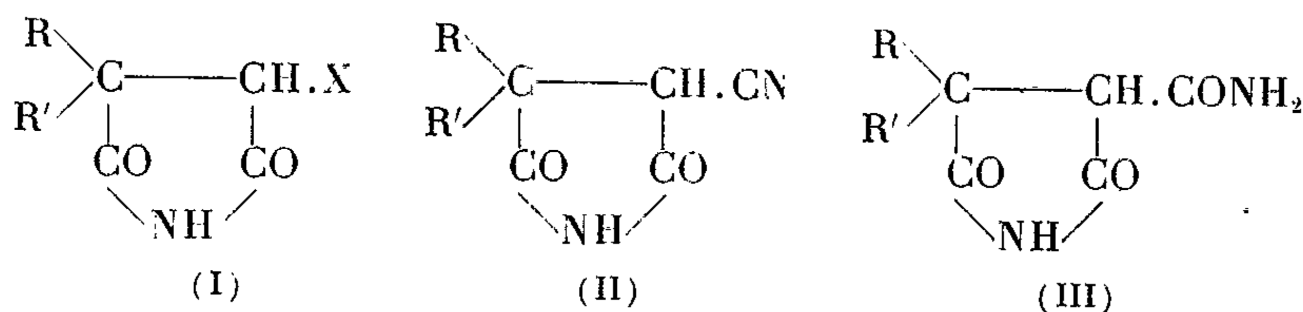
(*) Séance du 29 avril 1963.
(1) S. CLOËZ, *Comptes rendus*, 44, 1857, p. 482.
(2) H. GAL, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1866, p. 439; A. W. HOFMANN et O. OLSHAUSEN, *Ber.*, 3, 1870, p. 269; J. PONOMAREFF, *Ber.*, 15, 1882, p. 515; E. MULDER, *Ber.*, 15, 1882, p. 69.
(3) J. U. NEF, *Ann. Chem.*, 287, 1895, p. 310.
(4) A. HANTZSCH et L. MAI, *Ber.*, 28, 1895, p. 2466.
(5) Brevet allemand n° 1.040.237, 1958; *Chem. Abst.*, 1960, p. 23428.
(6) STROH et GERBER, *Angew. Chem.*, 1960, p. 1000.

(Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie tinctoriale, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ionisation d'une série de pyrrolidiones-2.5 substituées.* Note (*) de M. **André Foucaud** et Mlle **Michelle Duclos**, présentée par M. Marcel Delépine.

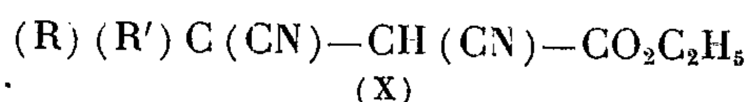
Détermination, par potentiométrie, des constantes d'ionisation d'une quarantaine de pyrrolidiones-2.5 diversement substituées en 3 et 4, dont certaines (les alcoyl-4 carboxy-3 pyrrolidiones-2.5) ont été isolées pour la première fois.

Dans le but d'étudier le rôle des divers facteurs qui contrôlent l'ouverture du cycle des pyrrolidiones-2.5 en milieu basique, nous avons été conduits, dans un premier stade, à déterminer les constantes d'ionisation d'une série de composés de formule générale (I) où R et R' représentent des radicaux aliphatiques et aromatiques (tableau B), X représentant l'un des groupements ou atome CN, NH_2CO, HCO_2 ou H.



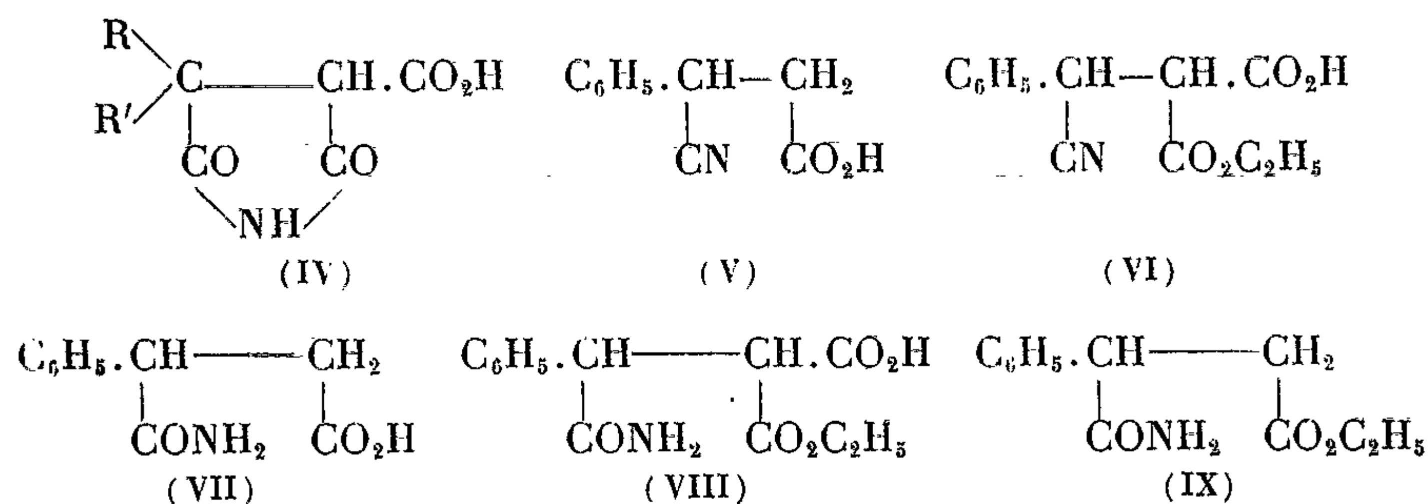
Les préparations des composés (I, X = H), (II) et (III) ont été précédemment décrites [(1) à (4)]. Nous avons préparé les acides (IV) disubstitués en 4 en traitant, soit les nitriles (II), soit les amides (III) par la soude hydroalcoolique N, à l'ébullition. Lors de cette réaction, aucune rupture du cycle de la pyrrolidione n'est observée.

Lorsque R est différent de R', on peut prévoir pour les composés (I) l'existence de deux diastéréoisomères. Cependant, un seul de ces deux isomères a toujours été isolé, aussi bien dans la préparation des acides (IV) que dans celle des nitriles (II) et des amides (III) qui dérivent des esters (X) par hydrolyse ménagée, puis cyclisation (1).



La carboxy-3 phényl-4 pyrrolidione-2.5 (IV, R = C_6H_5, R' = H) a été obtenue en partant du benzalmalonate d'éthyle qui est traité, à l'ébullition par une solution aqueuse de KCN. On obtient vraisemblablement un mélange des acides β-nitriles (V) et (VI) qui s'hydratent rapidement en milieu acide, pour donner d'une part, l'acide (VII) déjà connu (5) et, d'autre part, l'acide (VIII) insoluble dans l'eau à 10 % d'alcool, ce qui permet de le séparer de (VII) qui est soluble. L'acide (VIII), $C_{13}H_{15}NO_5$, F 248-249°, se décarboxyle par chauffage en donnant l'ester-amide phénylsuccinique (IX), ce qui confirme sa structure. La carboxy-3 pyrrolidione-2.5 (IV, R = C_6H_5,

R′ = H) résulte de la cyclisation de (VIII) sous l'action de la soude N, à froid.



Les rendements et les points de fusion des acides (IV) sont donnés dans le tableau A. Ces acides sont stables en milieu basique. Ils se décarboxylent par chauffage au voisinage de leur point de fusion, en donnant le succinimide substitué (I, X = H) correspondant, ce qui constitue une preuve de la structure proposée.

TABLEAU A.

R.......	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
R′......	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH_2$	H	CH_3	C_2H_5
(IV)....	$C_{17}H_{13}NO_4$, H_2O	$C_{18}H_{15}NO_4$	$C_{19}H_{17}NO_4$	$C_{11}H_9NO_4$	$C_{12}H_{11}NO_4$	$C_{13}H_{13}NO_4$
Rdt (%).	52	57	17	88	50	50
F_{inst} (°C).	105-107	152	142-143	152	160	150

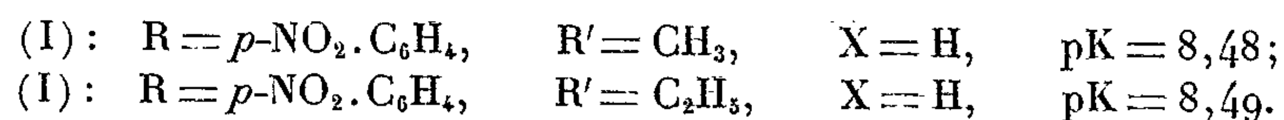
Les constantes d'ionisation des pyrrolidiones (I) ont été déterminées par potentiométrie, en milieu aqueux à 4 % d'éthanol, à l'aide d'une électrode de mesure en verre et d'une électrode de référence au calomel. Les pyrrolidiones (IV) sont des diacides dont les deux constantes d'ionisation K_1 et K_2 sont suffisamment séparées pour qu'il soit possible de conduire les calculs en les considérant comme indépendantes. L'incertitude sur les valeurs de pK est de 0,04 unité pK environ, sauf pour la première acidité des acides (IV) où elle est de 0,08 unité pK. Les pK obtenus figurent au tableau B.

TABLEAU B.

R............	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$	C_6H_5	α-$C_{10}H_7$	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$
R′...........	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH_2$	H	CH_3	CH_3	C_2H_5	CH_3
X = CN......	5,18	5,38	5,80	–	6,20	6,20	5,97	6,69
X = $CONH_2$...	7,44	7,58	7,51	7,62	7,60	7,69	7,71	8,11
X = H.......	8,25	8,40	8,90	8,73	–	8,76	8,76	9,30
X = CO_2H :								
pK_1........	2,85	2,97	3,09	2,90	2,94	3,02	2,90	2,71
pK_2........	8,76	9,10	–	8,92	8,93	8,96	8,95	9,34

L'examen de ce tableau montre que l'effet électronique des substituants X est très sensible sur les pK, les pouvoirs attracteurs augmentant suivant la séquence $CO_2^- < H < NH_2CO < CN$. L'influence de R et R′ montre que les effets électroniques habituellement attribués à ces groupements

se transmettent normalement à travers le cycle de (I). Toutefois, la pyrrolidione-2.5 (II, R = C_6H_5, R′ = C_2H_5) semble s'écarter de la règle précédente. L'introduction d'un substituant NO_2 en para sur le noyau aromatique est encore sensible sur l'ionisation des composés (I) comme le montrent les deux résultats suivants :


(I) : R = p-$NO_2.C_6H_4$, R′ = CH_3, X = H, pK = 8,48;
(I) : R = p-$NO_2.C_6H_4$, R′ = C_2H_5, X = H, pK = 8,49.

L'imprécision avec laquelle la première acidité de (IV) est mesurée est trop grande pour qu'il soit possible de distinguer ces acides. On remarque cependant que la carboxy-3 benzyl-4 méthyl-4 pyrrolidione-2.5 (IV, R = $C_6H_5.CH_2$, R′ = CH_3) est nettement plus acide que les autres composés (IV) étudiés. C'est aussi le plus résistant à la décarboxylation.

Conclusion. — Les valeurs des constantes d'ionisation des pyrrolidiones-2.5 substituées confirment les structures proposées pour (II), (III), (IV). Les modifications de pK consécutives aux diverses substitutions s'interprètent bien, en première approximation, en invoquant l'effet électronique des substituants.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) A. FOUCAUD, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1960; *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2975 et 254, 1962, p. 1301.

(2) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 583.

(3) R. CARRIE, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962; R. CARRIE et M. BARGAIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1962.

(4) L. I. BARSKY et W. L. BENCZE, *J. Med. Pharm. Chem.*, 3, 1961, p. 289.

(5) R. ANSCHÜTZ, *Ann. Chem.*, 354, 1907, p. 117.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences, Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du noyau A et effet du solvant sur la vitesse de saponification d'esters d'hydroxy-17 β stéroïdes.* Note (*) de Mme **Tran-Luu Kim-Phuong** et M. **Henri B. Kagan**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que les acétates ou benzoates d'hydroxy-17 β stéroïdes présentent des différences de vitesse de saponification selon la structure du noyau A. Les écarts observés dépendent par ailleurs de la nature du milieu réactionnel.

Dans les composés polycycliques tels que les stéroïdes ou les triterpènes, la réactivité en un point de la molécule peut être influencée par des transformations structurales qui sembleraient suffisamment lointaines pour exclure les effets conformationnels ou électroniques classiques. Barton a, le premier, attiré l'attention sur cette question, à laquelle il donne la dénomination générale d'effet à longue distance ([1]), et qu'il précise ultérieurement dans un cas particulier [([2]), ([3])] comme étant principalement liée à une transmission conformationnelle. Le groupe de recherches Roussel-Uclaf a apporté une contribution très importante en série stéroïde, étudiant les effets à distance dans la solvolyse de tosyloxy-17 β ([4]), la saponification d'acétates-21 ([5]), le pK ([6]) d'hydroxy-3 estratriène-1.3.5 (10), l'oxydation de cétols ([7]) ou dans certaines réactions colorées ([8]). Biellmann et Ourisson observent des effets à distance lors de la solvolyse de tosyloxy-3 β triterpènes ([9]). L'addition de brome ([10]) sur la double liaison 5-6 est sensible à des effets inductifs provenant de substituants en 3 et 17.

Nous rapportons des observations concernant la saponification d'acétates et de benzoates d'hydroxy-17 β stéroïdes.

Nous avons constaté que, l'acétate (I *a*) étant pris comme référence, (XIII *a*) s'en différenciait le plus dans les saponifications et c'est sur ce couple de composés que nous avons étudié l'*effet du solvant*. Nous donnons pour exemple, dans la figure 1, une courbe concernant la saponification en milieu dioxannique aqueux. Le rapport des constantes de vitesse au-delà de 20 % d'eau a pour valeur environ 3,5, tandis que, dans un milieu ne contenant que 12 % d'eau, il n'est que de 2.

Dans l'éthanol anhydre, on constate un léger écart entre (I *a*) et (XIII *a*). L'interprétation du phénomène est délicate car, en présence d'éthanol, la transestérification peut devenir très importante ([11]). Dans l'éthanol aqueux, la consommation de potasse est beaucoup plus rapide, l'écart s'accroît entre les deux esters et, au-delà de 20 % d'eau, on observe deux paliers identiques à ceux de la courbe précédente. Enfin, dans le mélange éthanol-dioxanne, la disparition de potasse est fortement favorisée par le dioxanne, mais l'écart reste faible entre les courbes correspondant à (I *a*) et (XIII *a*).

La nature du noyau A influe sur la saponification, nous avons comparé divers stéroïdes (*fig.* 1 et 2) dans des conditions où l'effet est important. Le classement des structures par vitesse de saponification croissante est le suivant :

(I) < (II), (III), (IV), (V) < (VI) < (VII) < (VIII) < (IX) ≦ (X) < (XI) < (XII) < (XIII).

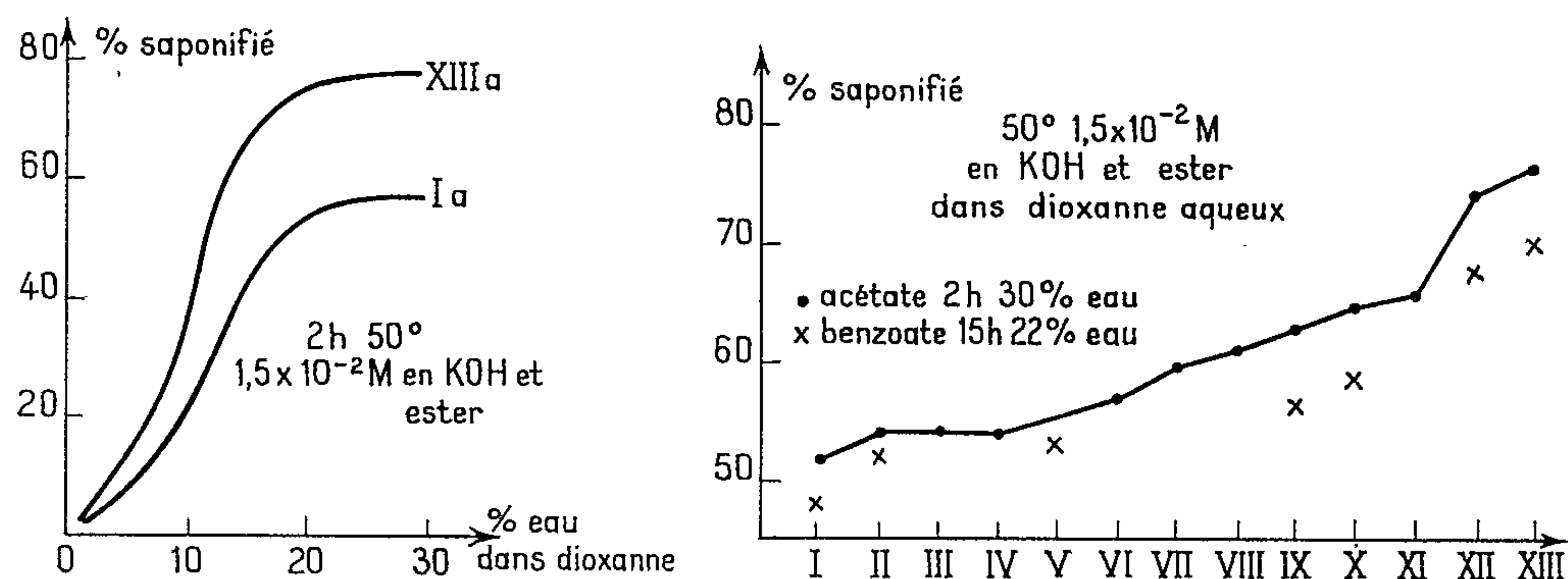


Fig. 1.

On remarque que les quatre structures étudiées dans la saponification d'acétoxy-21 stéroïdes ([5]) suivent la même séquence

(IX) < (XI) ≤ (XII) < (XIII).

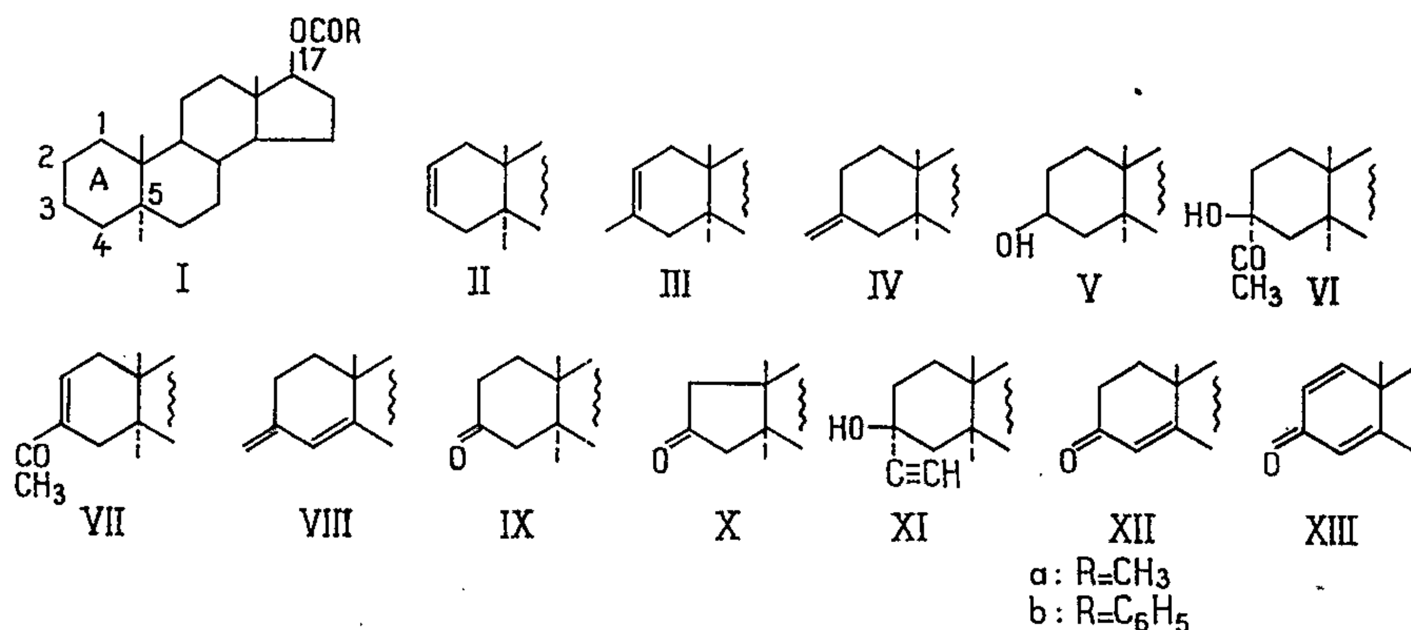


Fig. 2.

Il est intéressant de noter l'influence faible, quoique significative de doubles liaisons isolées. D'autre part, la transformation du noyau A en cycle pentagonal plus tendu n'a pas de répercussion sensible sur la saponification, Par contre, les fonctions cétones accélèrent notablement la saponification, surtout quand elles sont conjuguées.

La comparaison entre (IV) et (IX) ou entre (VIII) et XII) montre qu'il n'est pas impossible qu'un effet polaire ([12]) important vienne se superposer à la transmission conformationnelle.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) D. H. R. Barton et A. J. Head, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 932.

(2) D. H. R. Barton, A. J. Head et P. J. May, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 935.

(3) D. H. R. Barton, F. Mc Capra, P. J. May et F. Thudium, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1297.

(4) J. Mathieu, M. Legrand et J. Valls, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 549.

(5) V. Delaroff, R. Smolik, M. Legrand et J. Mathieu, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1425.

(6) M. Legrand, V. Delaroff et J. Mathieu, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1341.

(7) M. Pesez et J. Marton, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1928.

(8) M. Pesez et J. Robin, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1930.

(9) J. F. Biellman, G. Ourisson et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1330.

(10) P. E. Peterson, *Tetr. Letters*, 4, 1963, p. 181 et références citées.

(11) M. Pesez, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 705.

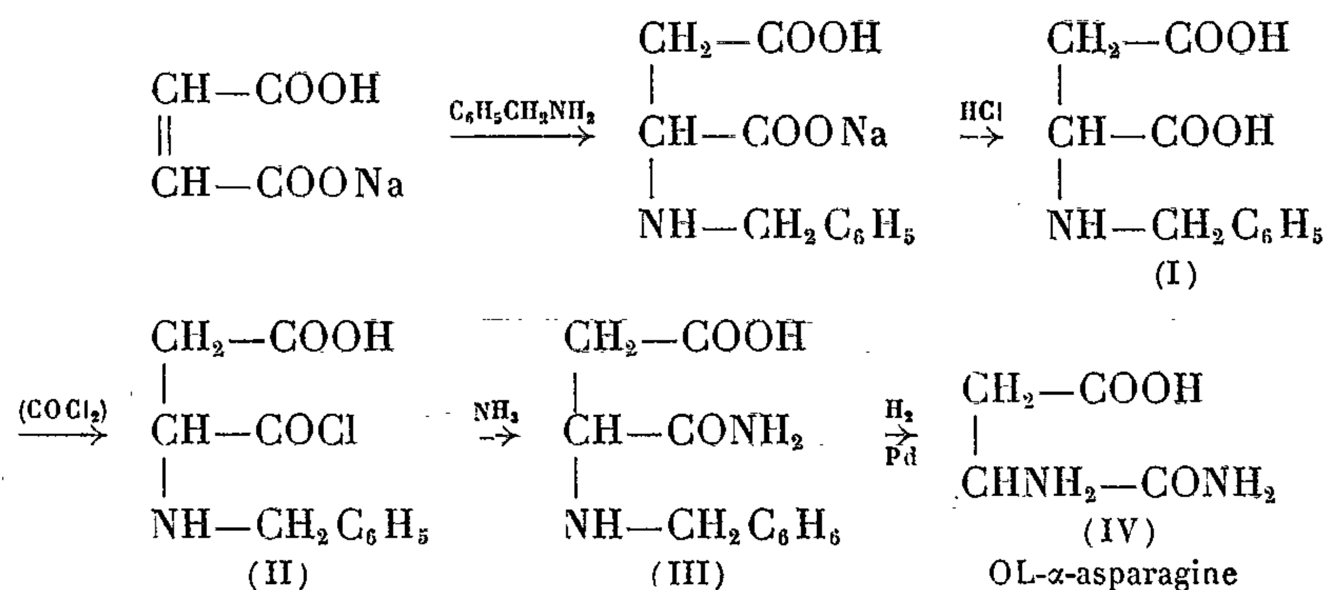
(12) Pour les effets polaires et série aliphatique, *voir* dans E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, New York, 1959. En série polycyclique, *voir* H. B. Henbest et coll., *Tetr. Letters*, 12, 1961, p. 398 et référence (10).

(Collège de France,
Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation simple de la* DL-α-*asparagine*. Note de Mme **Lucija Arsenijević**, MM. **Vladimir Arsenijević** et **Alexandre F. Damanski**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du chlorure d'oxalyle sur l'acide N-benzyle-DL-aspartique donne naissance au monochlorure de cet acide, qui peut être facilement transformé en DL-α-asparagine avec l'ammoniac sec.

Poursuivant l'étude du dédoublement des acides racémiques [1], nous avons appliqué la méthode que V. Arsenijević a mise au point dans notre laboratoire [2]. Nous avons réussi à dédoubler l'acide DL-tartrique et la DL-β-asparagine en utilisant comme intermédiaires les combinaisons équimoléculaires [3]. Nous avons pensé qu'il serait très intéressant de dédoubler la DL-α-asparagine qui n'existe pas dans la nature, mais nous nous sommes heurtés immédiatement aux difficultés de synthétiser ce produit. La préparation de la DL-α-asparagine est, en général, malaisée. Nous avions choisi la méthode de Liwschitz et de ses collaborateurs [[4], [5]] comme la meilleure, mais cette méthode conduit à un rendement faible. Pour cette raison, nous avons élaboré un procédé nouveau de préparation de l'α-asparagine racémique selon le schéma suivant :



Mode d'obtention et propriétés :

Acide N-*benzyle*-DL-*aspartique* (I). — On prépare une solution de 11,6 g d'acide maléique dans 30 ml d'eau et on la neutralise par addition de soude N. On ajoute 11,6 g d'acide maléique dans 30 ml d'eau, puis 21,4 g de benzylamine et l'on chauffe à reflux ce mélange, pendant 8 h. Après refroidissement, on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à ce que la solution soit acide au rouge Congo. On laisse ensuite cristalliser l'acide N-benzyle-DL-aspartique pendant 12 h. Après filtration, on lave abondamment à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther. On obtient 43 g (94 %) de cet acide, F 200° (déc.); M. Liwschitz indique F 195° [6].

Monochlorure de l'acide N-*benzyle*-DL-*aspartique* (II). — On chauffe pendant 1 h à 45-50°, 2,23 g de produit (I) dans 30 ml de benzène contenant une goutte de pyridine et 2 g de chlorure d'oxalyle. Après filtration, lavage au benzène et séchage sous vide, on sépare 1,96 g (84 %) de monochlorure. $C_{11}H_{12}O_3NCl$, calculé %, Cl, 14,67; C, 54,65; H, 5,00; N, 5,79; trouvé %, Cl, 14,27; C, 54,40; H, 5,30; N, 5,55.

N-*benzyle*-DL-*α*-*asparagine* (III). — On met en suspension 1,75 g de produit (II) dans 20 ml d'éther, refroidi dans un mélange glace-sel, et l'on introduit, à l'abri de l'humidité, un courant d'ammoniac pendant 4 h, en agitant. Après un repos de 24 h à froid, on sépare le précipité et on le lave à l'alcool méthylique. On le sèche sous vide à 110°. On recueille 0,92 g (58 %) de cristaux, F 180°; Bergmann indique F 180° (7).

DL-*α*-*asparagine* (IV). — On dissout 4,6 g de produit (III), dans 80 ml d'acide acétique à 50 % et l'on ajoute 0,6 g de palladium à 30 % fixé sur du charbon. L'hydrogénolyse est faite sous pression ordinaire pendant 1 h à 60-70°. La solution est filtrée et le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient 3 g de résidu qui est dissous dans 20 ml d'eau chaude et précipité par 40 ml d'alcool méthylique. Après un court séjour en glacière, ce précipité cristallise. Les cristaux sont lavés à l'alcool méthylique, puis séchés. On a séparé 2,8 g (90 %) de substance fondant, avec décomposition, à 190°. Ce produit est identique à la DL-α-asparagine obtenue par la méthode de Liwschitz.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) V. Č. ARSENIJEVIĆ, L. Š. ARSENIJEVIĆ et A. F. DAMANSKI, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 191.
(2) V. Č. ARSENIJEVIĆ, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 317.
(3) L. Š. ARSENIJEVIĆ et A. F. DAMANSKI, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3722.
(4) Y. LIWSCHITZ et A. ZILKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3698.
(5) Y. LIWSCHITZ, Y. EDLITZ-PFEFFERMANN et Y. LAPIDOTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3069.
(6) M. FRANKEL, Y. LIWSCHITZ et Y. AMIEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 330.
(7) M. BERGMANN et L. ZERVAS, *Ber. der deut. Chem. gesel.*, 65, 1932, p. 1192.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Belgrade, Yougoslavie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des halogénures de pyrylium.* Note (*) de M. **Alexandru T. Balaban**, transmise par M. Horia Hulubei.

Les perchlorates de pyrylium peuvent être transformés en iodures, soit directement par dissolution en acide iodhydrique fort, soit par l'intermédiaire des tétrachloroferrates. Une méthode générale pour obtenir des halogénures de pyrylium consiste à faire réagir un acide avec les pseudo-bases qu'on obtient facilement en solution benzénique. On signale que les iodures et les bromures présentent des bandes supplémentaires d'absorption dues au transfert de charge.

Les sels de pyrylium qui peuvent être obtenus le plus facilement sont les perchlorates, grâce à leur solubilité réduite, à la stabilité de l'anion et à leur purification aisée. Cependant il est quelquefois nécessaire d'avoir des sels plus solubles, ou d'en varier l'anion. Cette Note présente plusieurs méthodes pour obtenir des halogénures de pyrylium à partir des perchlorates préparés par diacylation des oléfines [1].

Les perchlorates de 2.4.6-trialcoylpyrylium sont facilement solubles dans les acides forts; en ajoutant une solution de chlorure ferrique en acide chlorhydrique concentré à une solution des perchlorates dans le même solvant on obtient les tétrachloroferrates qui sont moins solubles que les perchlorates dans l'acide chlorhydrique, tout en étant plus solubles en l'eau. On a obtenu de cette manière les chloroferrates suivants qui n'ont pas encore été décrits : pyrylium non substitué, F 188°; 2.6-diéthyl-4-méthylpyrylium, F 3°; 2.4-diméthyl-6-éthylpyrylium, F $< 0°$; 2.6-diméthyl-4-éthylpyrylium, F 43°; 2.4-diméthyl-6-phénylpyrylium, F 148°; 2.6-diméthyl-4-phénylpyrylium, F 152°. Ils peuvent être recristallisés en ajoutant de l'acide chlorhydrique à leur solution aqueuse.

Ces chloroferrates peuvent être transformés en iodures de pyrylium par introduction de l'hydrogène sulfureux dans leur solution aqueuse concentrée, jusqu'à ce que tout le Fe (III) soit converti en Fe (II), filtration du soufre précipité et traitement par une solution aqueuse saturée d'iodure de sodium. L'iodure précipité est essoré par une solution concentrée d'iodure de sodium. Une deuxième méthode consiste à traiter le chloroferrate en solution aqueuse concentrée par une solution saturée d'iodure de sodium en présence d'anhydride sulfureux ou de bisulfite de sodium qui réduit l'iode mis en liberté par le fer trivalent.

Les perchlorates de pyrylium peuvent être transformés directement en iodures en les dissolvant dans l'acide iodhydrique 56 % à froid. On obtient des précipités contenant des traces de triiodure, qu'on essore par de l'acide iodhydrique 56 % pour éliminer toute trace d'acide perchlo-

rique et qu'on dissout dans de l'alcool absolu, on réduit les traces de I_3^- par SO_2 et l'on précipite par l'éther anhydre.

Par ces méthodes on a obtenu les iodures suivants : pyrylium non substitué, F 130° déc.; 2.4.6-triméthylpyrylium (2), F 222°; 2.6-diéthyl-4-méthylpyrylium, F 175°; 2.6-di-*t*-butyl-4-méthylpyrylium, F 170° [tous ces iodures, dont le cation est incolore (4) sont jaune citron à cause du transfert de charge (TC) similaire à celui observé (5) dans le cas des halogénures de tropylium]; 2.4-diméthyl-6-phénylpyrylium, jaune orange, F 198° déc.; 2.6-diméthyl-4-phénylpyrylium, rouge brique, F 210° [litt. (6) F 203°]; 2,6-diphényl-pyrylium, F 164°.

Ces iodures sont non hygroscopiques et peuvent être sublimés sous vide; leur solution aqueuse ou alcoolique présente la même couleur et le même spectre d'absorption que les perchlorates (4), mais dans le dichlorméthane les solutions ont les couleurs des iodures solides et présentent une (dans le cas des composés substitués à un ou plusieurs groupements phényle) ou deux bandes de transfert de charge dans la portion visible du spectre, dont les extinctions ne satisfont pas à la loi de Lambert-Beer. La position (en millimicrons) de la bande principale de TC en dichlorométhane est la suivante : 2.4.6-triméthyl, 440; 2.4-diméthyl-6-phényl, 476; 2.6-diméthyl-4-phényl, 505; 2.6-diphényl-4-méthyl, 485; 2.4-diphényl-6-méthyl, 525; 2.4.6-triphényl, 555; 2,6-diphényl, 486. On remarque l'effet bathochrome prononcé d'un groupe phényle dans la position 4 et le faible effet dans la position 2. Ces spectres sont discutés ailleurs (7).

En outre, on a mis au point une méthode permettant d'obtenir d'autres halogénures tels que les chlorures et les bromures de pyrylium : on traite une solution aqueuse du chloroferrate par une solution aqueuse d'acétate de sodium en présence du benzène qui extrait la pseudo-base formée (8); dans la couche benzénique lavée par l'eau et anhydrisée par le sulfate de magnésium on introduit ensuite un courant d'hydracide gazeux libre d'eau et de halogène. Contrairement aux iodures, les chlorures et bromures des sels de pyrylium substitués avec groupements alcoyle sont hygroscopiques : le bromure de 2.4.6-triméthylpyrylium, F 199° est incolore mais présente en dichlorométhane saturé par l'anhydride sulfureux une bande de TC à 324 mμ.

La structure de ces sels de pyrylium a été confirmée par l'étude des spectres d'absorption en infrarouge qui sont similaires aux spectres des perchlorates (9).

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) A. T. BALABAN et C. D. NENITZESCU, *Revue de Chimie*, Académie de la République Populaire Roumaine, 6, 1961, p. 269.

(2) Feldman et Winstein (3) indiquent pour l'iodure de 2.4.6-triméthylpyrylium recristallisé dans l'acide acétique F 200°. Nous avons observé que la recristallisation dans l'acide acétique abaisse le point de fusion.

(3) M. FELDMAN et S. WINSTEIN, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 853.
(4) A. T. BALABAN, V. E. SAHINI et E. KEPLINGER, *Tetrahedron*, 9, 1960, p. 163.
(5) K. M. HARMON, F. E. CUMMINGS, D. A. DAVIS et D. J. DIESTLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3349.
(6) W. SCHNEIDER, *Ann. Chem.*, 432, 1923, p. 297.
(7) A. T. BALABAN et M. MOCANU, *Tetrahedron* (sous presse).
(8) A. BAEYER et J. PICCARD, *Ann. Chem.*, 384, 1911, p. 208; 407, 1914, p. 332.
(9) A. T. BALABAN, G. D. MATEESCU et M. ELIAN, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1083.

(*Institut de Physique atomique*, B. P. nº 35, *Bucarest*, *Roumanie*.)

GÉOLOGIE. — *Sur la position du Lias aux abords du plateau de la Croix-Rousse (Lyon).* Note (*) de M. **Philippe Russo**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On sait que, dans le massif du Mont d'Or lyonnais, le Lias est abondamment représenté et se montre coupé de fractures qui lui donnent en plan et en coupe la forme de redans successifs décalés du Nord au Sud et d'Ouest en Est. Supportant le Jurassique et dominant un Trias mince, il forme au-dessus du Cristallin de la région une côte abrupte.

Il a été retrouvé et étudié en 1889 par F. Cuvier [1] dans le tunnel du Vernay (Caluire). Il est là faillé et recouvert en discordance par l'Helvétien et le Pliocène.

Mais en aucun point du plateau de la Croix-Rousse il ne se montre, l'Helvétien reposant directement ici sur le Cristallin.

Par contre, on le retrouve plus à l'Est dans les sondages effectués dans le bas Dauphiné, notamment à Neyron, Décines, Chassieu, Mi-Plaine, etc.

En vue de déterminer la limite entre la région où existe le Lias et celle où il est absent, des sondages ont été effectués dans le plateau de la Croix-Rousse et à ses abords.

Deux, situés à l'Est d'une ligne La Combe-Caluire-Fort de Montessuy-montée de la Sœur Vially, montrent sous le Miocène, un Lias épais reposant sur l'Infra-Lias et comparable à celui du Mont d'Or. Ce sont les sondages S 40, au Vernay (et très proche du gisement du tunnel décrit par Cuvier) et S 12^{a2}, non loin de l'extrémité Sud de ce même tunnel, au pied de la montée des Soldats. Dans S 40 on trouve des fossiles du Rhétien et du Sinémurien; les assises plus hautes ont été érodées. Dans S 12^{a2} on trouve des fossiles caractérisant les assises du Sinémurien à l'Aalénien.

Quatre sondages situés à l'Ouest de la ligne définie ci-dessus ne nous montrent au-dessus du Cristallin, que des sables argileux gris vert du type « sables de Saint-Fons » de l'Helvétien marin.

Ces sondages (S 58, montée Victor Hugo; S 60, place Édouard-Herriot; S 61, quai Clemenceau; S 39, rue Branly) sont les plus orientaux d'une série de 70 sondages effectués dans la Croix-Rousse en vue de drainages. Et dans tout le plateau on ne retrouve nulle part le Lias.

La ligne sus-indiquée, presque Nord-Sud qui va de Caluire à la montée de la Sœur Vially ne marque pas un rivage du Lias, mais une limite d'érosion, ayant coupé sur au moins 200 m les assises marneuses et calcaires du Lias (fond du sondage à la cote — 68, tête à + 185), avec 80 m environ de dépôts tertiaires et quaternaires de la plaine du Rhône

Les fossiles recueillis sont les suivants :

1° au sondage S 40 : Sinémurien : *Gryphæa arcuata* Lmk; Hettangien : *Pecten valoniensis* Defr.

2° au sondage S 12^{62} : Aalénien : *Dumortieria Levesquei* D'orb., *Dumortieria radians* Rein., *Lioceras opalinum* Rein., *Ludwigia Murchisonæ* Sow.; Toarcien : *Pseudograamoceras fallaciosum* Bayle, *Hildoceras bifrons* Brug.; Domérien : *Gryphæa cymbium* Desh.; Charmouthien : *Belemnites clavatus* Schloth.; Sinémurien : *Belemnites acutus* Schloth.; *Gryphæa arcuata* Lmk.

Par suite de limitation de crédits, le sondage S 12^{62} n'a pu être poussé jusqu'au Cristallin. Mais tel qu'il est, il permet de définir avec S 40 la limite occidentale du Lias dans la Croix-Rousse et à ses abords. A l'Ouest, la mer helvétienne a érodé le Lias jusqu'au socle cristallin. La limite va du Mont d'Or à Mions, vraisemblablement en une ligne brisée à segments Nord-Sud et dessinant des redans comme dans le Mont d'Or.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) F. Cuvier, *Ann. Soc. Linn. Lyon*, 34, 1889.

(*Clos de Cabaran, Sain-Bel, Rhône.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la répartition stratigraphique des Discocyclines dans l'Éocène inférieur nord-aquitain.* Note (*) de Mlle **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'Éocène inférieur du Bordelais permet de mettre en évidence l'existence, dans le Nord de l'Aquitaine, des faunes de Discocyclines, précédemment reconnues dans le Sud et de préciser la chronostratigraphie de ces associations.

Les associations faunistiques marines, actuellement connues, de l'Éocène du bassin aquitain, sont, en général, marquées par l'abondance des grands Foraminifères. Parmi eux, les Discocyclines ont vu leur répartition stratigraphique étudiée dans les domaines de la bordure nord-pyrénéenne et du centre du bassin (1).

Dans le synclinal de Bordeaux que limite, au Sud, l'anticlinal de Villagrains-Landiras (Gironde) (2), la répartition des Discocyclines paraît, de manière générale, discontinue. Or, cette particularité, essentiellement observable dans les séries de l'Éocène moyen et supérieur, ne se manifeste, pour l'Éocène inférieur, que dans certains domaines, géographiquement bien localisés. Ailleurs, la présence constante des Discocyclines permet de définir une biozonation girondine, non seulement comparable à celle des provinces sud-aquitaines, mais présentant, en plus, l'intérêt de pouvoir être directement confrontée avec celle établie, grâce aux grands Foraminifères, dans le bassin de Paris. Des arguments supplémentaires peuvent être ainsi apportés à l'établissement de corrélations stratigraphiques entre provinces nordiques et mésogéennes.

Les successions choisies pour illustrer la biozonation nord-aquitaine ont été reconnues dans deux forages localisés à Cabanac et à Listrac (respectivement à 25 km au Sud et 30 km au Nord-Est de Bordeaux) :

a. A Cabanac, les couches à Dioscocyclines sont encadrées à la base par un calcaire à Alvéolines, lui-même transgressif sur le Crétacé, et au sommet par un calcaire à Nummulites. La répartition des Discocyclines s'ordonne suivant deux zones superposées, définies par :

— l'association de *D. augustæ*, *D. daguini*, *D.* cf. *daguini*, *D. trabayensis*, *D.* cf. *douvillei*, pour la zone de base;

— l'association de *D. archiaci*, *D. daguini*, *D. augustæ*, pour celle du sommet.

b. A Listrac, elles font suite à un calcaire à Alvéolines qui représente la base de l'Éocène, mais sont alors surmontées par des sables argileux à Nummulites. Les Discocyclines y définissent également deux zones, dans la série Éocène inférieur, renfermant :

— *D. archiaci* dans la zone inférieure;

— l'association *D. archiaci*, *D. daguini*, *D. augustæ*, *D. marthæ*, *D. scalairs* dans la zone supérieure.

Dans le cadre restreint du bassin de Bordeaux, les séries considérées ayant été reconnues illustrer deux cas particuliers, à évolution sédimentaire comparable, il en ressort, sur le plan stratigraphique, que les Discocyclines permettent de délimiter dans l'Éocène inférieur, trois zones au-dessus des couches à Alvéolines de Cabanac :

— une zone inférieure distinguée à Cabanac et non individualisée à Listrac où s'observe à son niveau, un biotope caractérisé par le développement des Alévolines;

— une zone moyenne, définie par l'association supérieure de Cabanac, et celle de base de Listrac;

— une zone supérieure, correspondant à Listrac à la seconde zone à Discocyclines qui, à Cabanac, est illustrée par un calcaire riche en Nummulites.

Considérées du point de vue paléogéographique, ces trois zones peuvent être assimilées, respectivement, aux phases moyennes et supérieures de la transgression marine de l'Éocène inférieur ([3]).

Quant à l'interprétation chronostratigraphique de ces zones, seuls les grands Foraminifères fournissent actuellement des indications valables :

a. Dans la série sédimentaire observée à Cabanac, la zone à *Discocyclina daguini-D. augustæ* renfermant *Nummulites* aff. *globulus*, correspondrait à l' « Ilerdien moyen à supérieur » selon le sens de L. Hottinger et H. Schaub ([4]). Elle succède à la zone à *Alveolina cucumiformis* avec laquelle ces mêmes auteurs font débuter l' « Ilerdien ».

La zone supérieure à *D. archiaci*, *D. daguini*, *D. augustæ*, renfermant *N. pernotus* et *N. globulus*, peut être attribuée à l' « Illerdien » supérieur, par analogie avec les successions mésogéennes.

b. A Listrac, les niveaux à Discocyclines considérés surmontent l'horizon à *Alveolina corbarica* :

— la zone inférieure à *D. archiaci*, riche en *Nummulites pernotus* associées à quelques *N.* cf. *planulatus*, se situerait au niveau de l' « Illerdien » supérieur;

— la zone supérieure à *D. archiaci*, *D. augustæ*, *D. daguini*, *D. scalaris*, *D. marthæ*, marquée également par la présence de *N. burdigalensis* et *N. jacquoti*, peut être attribuée avec certitude au Cuisien.

En résumé, bien que la série de Cabanac ne puisse être directement comparée qu'à des « étages » de type mésogéen, alors que celle de Listrac présente des points communs, à la fois, avec ces derniers et avec les étages classiques du bassin de Paris, l'établissement des équivalences locales, entre les deux coupes, permet de conclure que :

— les dépôts à *D. archiaci*, *D. daguini*, *D. augustæ*, *D. scalaris*, *D. marthæ*, sont d'âge Cuisien = Yprésien supérieur;

— les autres sont d'âge anté-cuisien, soit Yprésien inférieur, dans l'échelle chronostratigraphique classique. D'une façon beaucoup plus directe, ils répondent à la définition de « Ilerdien » moyen à supérieur.

Sur le plan général aquitain, l'observation, à l'échelle du Bordelais, de la répartition stratigraphique des associations d'espèces décrites dans le Sud de l'Aquitaine (Tuileries de Gan) et le Nord (Cabanac) et considérées par M. Neumann comme synchrones bien que différentes (1), nous amène à préciser les corrélations déjà établies entre la série classique de Gan qui renferme *Discocyclina archiaci*, *D. augustæ*, *D. marthæ*, *D. scalaris*, et les dépôts de Cabanac qui, d'après cet auteur, seraient seulement caractérisés par *D. archiaci* et *D. augustæ*.

Il apparaît ainsi que, les deux zones (moyenne et supérieure) définies dans le Bordelais par la présence de *D. archiaci* ne représentant pas les couches les plus anciennes à Discocyclines de type éocène, la série de Gan est incomplète à la base et ne renferme pas d'horizon correspondant à la zone inférieure du Bordelais. L'absence, dans cette dernière, de *D. seunesi*, jointe au caractère typiquement éocène des formes représentées, permet alors de la considérer comme stratigraphiquement postérieure à la zone définie par cette espèce.

Par ailleurs, ces couches de Gan succédant aux couches à *D. seunesi* (1), une lacune stratigraphique importante paraît se situer entre ces deux formations. Ces observations, qui confirment les conclusions récentes d'une étude stratigraphique détaillée de la région de Pau (5), permettent, de plus, d'attribuer cette lacune sensiblement à l'ensemble des zones inférieure et moyenne du Bordelais. Elles arguent en faveur d'une corrélation entre ces couches de Gan et la zone supérieure du Bordelais.

En conclusion, le principal résultat de l'étude du matériel nord-aquitain est de mettre en évidence que, dans le Sud de l'Aquitaine, sur le front nord-pyrénéen, ou en Chalosse, il ne semble y avoir qu'une seule zone de Discocyclines, entre les couches à *D. seunesi* et celles à *D. fortisi*, alors que dans le Nord du bassin, il en existe au moins trois.

Du point de vue paléogéographique, cette dissemblance des biozonations nord- et sud-aquitaines paraît résulter directement d'une sédimentation différente entre l'un et l'autre domaine. A la sédimentation continue du Bordelais, correspondent, dans les pays méridionaux, des séries avec lacunes plus ou moins importantes. Ainsi, la lacune des zones à *D. daguini*-*D. augustæ* et à *D. archiaci*-*D. daguini*, reconnues au Sud de Pau, ne se traduit plus que par une modification de phase de dépôt dans le bassin de Bordeaux.

Enfin, il est intéressant de noter que l'étude des Discocyclines est susceptible d'apporter une argumentation en faveur d'une biozonation comparable à celle des autres grands Foraminifères.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) M. NEUMANN, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. sér., Mém. n° 83, 1958, 174 pages, 36 planches.

(2) M. VIGNEAUX, *Publ. B. R. G. G.*, n° 11, 1953, 53 pages, 5 figures.

(3) M. VEILLON et M. VIGNEAUX, 1er *Colloque du Paléogène*, Bordeaux, 1962 (sous presse).

(4) L. HOTTINGER et H. SCHAUB, *Eclogae geol. Helv.*, 53, 1960, p. 453-479.

(5) J. FABER, *Revue Inst. Fr. Pétr.*, 16, n° 9, 1961, p. 907-921.

(*Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *Sur le problème stratigraphique et tectonique des Schistes lustrés dans les Alpes Cottiennes.* Note (*) de MM. **Marcel Lemoine** et **André Michard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans l'ensemble de calcschistes épimétamorphiques compris entre le massif Dora-Maira à l'Est et la zone briançonnaise à l'Ouest, on est en mesure, actuellement [(1), (2)], de distinguer deux ensembles (*fig.* 1) : 1. *Les Schistes lustrés* s. str. [8], ensemble de phyllades, calcschistes, et calcaires marmoréens, *associés à des ophiolites* [8*a*]. On n'y connaît aucun fossile (sauf des radiolaires dans des radiolarites). 2. *Les séries à base triasico-liasique datée, à niveaux de brèches, sans ophiolites* : ces séries, où les gisements fossilifères sont pratiquement tous des découvertes de S. Franchi, affleurent d'une part à la marge interne des Schistes lustrés : série des vals Grana et Maira [4], probablement aussi séries réduites dans le val de Suse [7]; d'autre part à leur marge externe : séries du Chaberton-Gondran, etc. [6], relayées au Sud de l'Ubaye par des séries peut-être analogues [5] mais sans Trias basal et sans fossiles. En moyenne on y observe (dans [4] et [6]) la succession suivante [(1), (2), (3), (4)] :

a. Épais Trias calcaréo-dolomitique (1000 à 1500 m) se terminant par du *Norien* à *Worthenia contabulata*, etc.

b. Alternances calcaréo-dolomitico-schisteuses, pouvant atteindre 100 m, avec lumachelles et niveaux à coralliaires, correspondant au *Rhétien*, peut-être aussi à l'Hettangien.

c. Calcaires et calcschistes (100 à 300 m) ayant fourni quelques Bélemnites et Ammonites (*Arietitidæ* à l'extrême base, dans le val Grana; *Arnioceras* dans la partie moyenne, près du Montgenèvre) : *Lias inférieur à moyen*.

d. Schistes, calcaires, brèches et micro-brèches plus ou moins granoclassées, à éléments surtout triasiques. Cette formation (50 à 200 m) a été attribuée, sans preuves paléontologiques, au Lias, ou mieux au Dogger [(1), (3)].

e. En val Grana, la succession se complète localement [vallon de Narbona (4)] par 200 m de calcschistes noirs, puis une cinquantaine de mètres de calcaires à lits siliceux, non datés.

Cette série est surmontée, en concordance apparente, par l'ensemble des Schistes lustrés contenant, notamment à leur partie inférieure, des ophiolites. S. Franchi, et après lui la plupart des auteurs, ont considéré que tout l'ensemble constituait une série normale. Pour eux, les Schistes lustrés, d'âge liasique ou post-liasique, sont autochtones, contenus dans un vaste synclinorium piémontais dont les deux flancs permettent d'observer la base triasicoliasique — le flanc ouest, renversé, étant même, pour beaucoup, lié à la zone briançonnaise.

Les recherches de ces dernières années obligent à abandonner cette manière de voir :

1. Les séries à Trias et Lias datés ne sont en rapports normaux, ni avec la zone briançonnaise ([1]), ni avec le massif Dora-Maira ([2]).

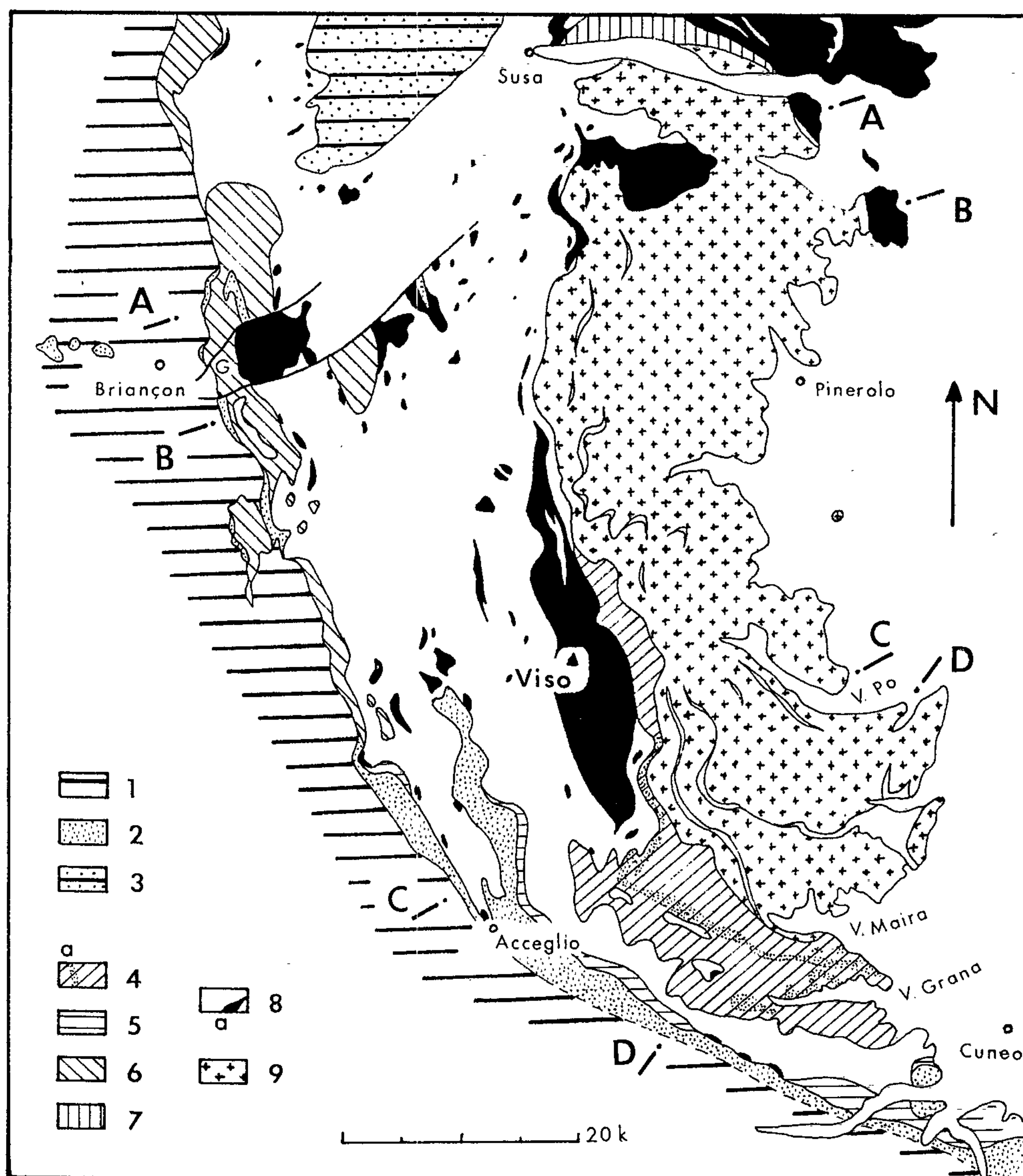


Fig. 1. — Esquisse structurale schématique des Alpes Cottiennes franco-italiennes.

1 à 3, zone briançonnaise (2, zone d'Acceglio; 3, massif d'Ambin). 4 à 7, séries à Trias-Lias fossilifères (explications dans le texte); en *a*, « unité II » à quartzo-micaschistes prétriasiques et Schistes lustrés (A. M., 1961). — 8, Schistes lustrés à ophiolites (*a*). — 9, massif cristallin Dora-Maira. G, Gondran.

2. Les Schistes lustrés à ophiolites sont, sur de grandes longueurs, en contact anormal évident avec les calcschistes sans ophiolites dont la base comprend du Lias fossilifère. En vals Grana et Maira, ce contact est sou-

ligné par un « chapelet tectonique basal » où se relaient dolomies, cargneules, serpentines et parfois quartzites ([2]). Au Nord, dans la région du Mont-genèvre par exemple, la nature tectonique du contact est moins facile à démontrer; on remarquera cependant qu'il est jalonné par des lames d'ophiolites; de plus la présence d'intercalations attribuables à la série du Flysch à Helminthoïdes ([3]), situées entre les séries à Trias-Lias fossilifères, et les lames basales à ophiolites, est une forte présomption en faveur du contact anormal.

3. D'ailleurs, les Schistes lustrés à ophiolites peuvent, en réalité, reposer sur tous les différents termes des séries sous-jacentes à Trias-Lias fossilifère. Ailleurs, ils peuvent reposer directement — toujours en concor-

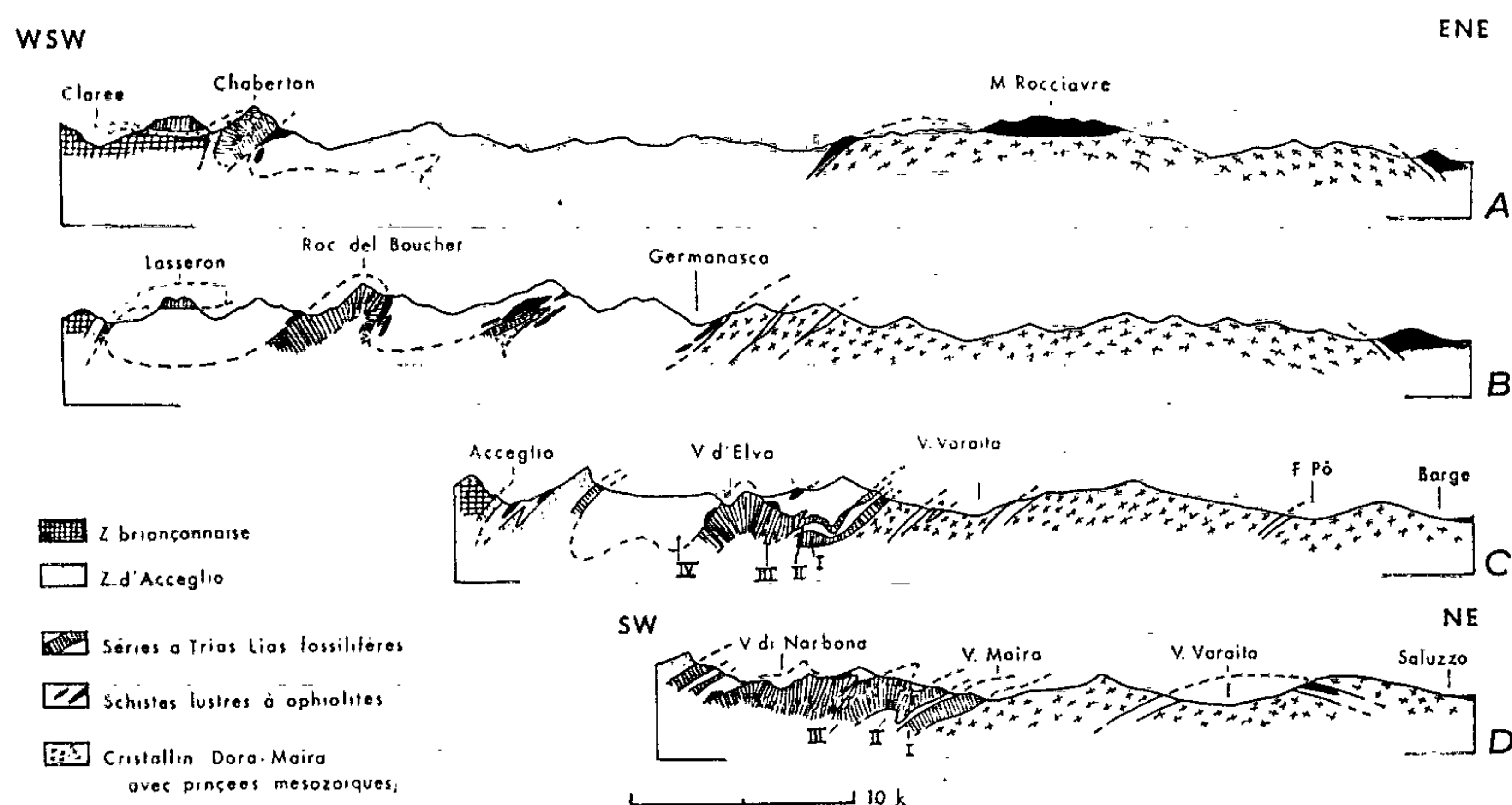


Fig. 2. — Coupes transversales schématiques (situation indiquée sur la figure 1. Base des coupes à — 2 000 m.

dance, avec ou sans interposition de cargneules — sur le Néocrétacé-Paléocène daté de la zone d'Acceglio; comme il est hautement invraisemblable de ranger tous les Schistes lustrés et leurs ophiolites dans le Tertiaire, leur charriage est alors évident. Ceci montre bien d'ailleurs que le défaut local du « chapelet tectonique basal » (cargneules, etc.) et la concordance apparente sont parfaitement compatibles, dans cette région, avec l'existence d'un contact tectonique majeur.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées, qui pourraient cadrer avec ces données. On pourrait par exemple admettre l'existence d'une série stratigraphique piémontaise unique, qui se serait trouvée par la suite clivée, « diverticulée », suivant des niveaux de décollement préférentiels dirigés par la stratigraphie. Ainsi se seraient individualisés tectoniquement : un ensemble triasique-éojurassique (et mésojurassique ?); les Schistes lustrés, considérés comme néojurassiques et éocrétacés vers

l'extérieur, mais constituant peut-être vers l'intérieur une série plus compréhensive (passage latéral des séries à brèches à des calcschistes banaux); leurs ophiolites, situées vers la base, auraient servi de niveau de décollement; enfin des Flyschs néocrétacés (Flysch à Helminthoïdes, et d'autres ?).

Mais on pourrait aussi bien considérer que les Schistes lustrés *s. str.* à ophiolites se sont sédimentés dans un « bassin piémontais interne », les séries à Lias fossilifère et à brèches dans un « bassin piémontais externe »; ces deux bassins pouvant d'ailleurs, à certaines époques et sur une certaine longueur tout au moins, être séparés par un haut-fond plus ou moins actif, qui correspondrait en gros à l'actuel massif Dora-Maira avec ses lambeaux de couverture à Trias réduit et calcschistes très calcaires (dans cette hypothèse, rien n'empêche d'ailleurs de garder, pour les Schistes lustrés ophiolitifères, un âge néojurassique-éocrétacé). Cela s'accorderait mieux avec la présence fréquente, dans les Alpes Cottiennes méridionales, de lames de Trias (dolomies, cargneules, et même quartzites) dans le « chapelet tectonique basal » ([2]), et aussi avec le fait que les Schistes lustrés sont en contact anormal sur le massif Dora-Maira. L'existence de l'« unité II » (*fig.* 1, 2C, 2D) à quartzo-micaschistes prétriasiques et Schistes lustrés, définie par l'un de nous ([2]), peut s'expliquer alors par un rabotage de ce haut-fond Dora-Maira par les Schistes lustrés venant de l'Est. Il est vrai que ces différentes structures peuvent aussi s'expliquer par des phénomènes secondaires de « rétrocharriages » (et l'« unité II » pourrait aussi bien correspondre à un haut-fond local, intermédiaire entre ceux d'Acceglio et de Dora-Maira).

Le choix d'une solution (qui combinerait peut être les différentes hypothèses esquissées ici) semble prématuré. Nous retiendrons pour le moment la séparation tectonique, dans le domaine étudié, entre les séries basales à Trias-Lias fossilifères, et les Schistes lustrés à ophiolites. On ne dispose donc plus, pour le moment, d'aucun argument direct pour dater ces Schistes lustrés, ni pour fixer l'emplacement de leur domaine de sédimentation.

(*) Séance du 29 avril 1963.

([1]) M. LEMOINE, *Rev. Géogr. phys. Géol. Dyn.*, 4, 1962, p. 163-180.

([2]) A MICHARD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2726.

([3]) R. MALARODA, *Mem. Istit. Geol. e Min. Univ. Padova*, 20, 1957, p. 1-127.

([4]) C. STURANI, *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 80, 1961, p. 225-237.

([5]) R. CABY, C. KERCKHOVE et M. LEMOINE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2003.

(*École Nationale Supérieure des Mines.*
et *Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

GÉOLOGIE. — *Les phases volcaniques successives dans la péninsule Rallier-du-Baty (archipel de Kerguelen).* Note (*) de M. **Jacques Nougier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la péninsule Rallier-du-Baty, située au Sud-Ouest de l'archipel de Kerguelen, la succession des phases volcaniques peut être résumée ainsi : 1° basalte fissural (dit « basalte des trapps »); 2° intrusion d'un batholite grano-syénitique amenant des phénomènes de contacts avec le basalte; 3° un volcanisme quaternaire et sub-actuel avorté, traversant toute la série dans les vallées avec d'ultimes manifestations fumerolliennes.

On connaît, depuis 1924, l'existence de roches grenues dans la péninsule Rallier-du-Baty, située au Sud-Ouest de l'archipel de Kerguelen. Les échantillons récoltés par E. Peau ont été déterminés par A. Lacroix [1] comme étant des syénites quartziques. En 1929, M. Aubert de la Rüe [2] observa pour la première fois ces roches en place et suggéra qu'elles pouvaient être intrusives au milieu de la série basaltique constituant la majeure partie des roches de l'archipel. De nouvelles explorations au cours des campagnes d'été de 1962 et 1963, organisées par les T. A. A. F. m'ont permis de pénétrer à l'intérieur de la péninsule.

D'importants massifs de roches grenues, séparés par des vallées larges et profondes occupent le quart Sud-Ouest de la péninsule. Au centre, les massifs disparaissent sous la Coupole de Glace et les nombreux glaciers qui en sont issus. Des sills plus mélanocrates se différencient au sein de la syénite. Les montagnes périphériques des côtes Sud et Est semblent constituées jusqu'aux deux tiers de leur hauteur par des roches grenues, tandis que leur sommet et le rivage apparaissent constitués de basalte. A la suite des observations faites antérieurement par M. Aubert de la Rüe, et récemment par M. P. Bellair à bord du *Galliéni*, les côtes Sud-Ouest et Ouest de la péninsule montrent des empilements basaltiques de grande importance.

Le contact entre la roche grenue et le basalte est en général très nettement visible, dans les anses des côtes Sud et Est à proximité du rivage, dans la baie de la Mouche. Au mont du Commandant, par exemple, on observe la roche grenue, à la base du massif jusque vers 500 m d'altitude, le sommet est couronné de basaltes d'une puissance d'environ 200 m. A l'anse de Larmor et à l'anse Syénite plus au Nord, le contact en revanche est vertical sur près de 800 m de hauteur. Au voisinage du contact, le basalte est traversé de filons anastomosés de syénite ou de microsyénite isolant parfois de gros blocs basaltiques. La roche s'y enrichit en quartz pyramidés, et sa texture est pegmatitique; d'autre part, de belles figures analogues à celles du magmatic-stoping sont observables.

L'ensemble de ces faits montre l'antériorité du basalte par rapport aux roches grenues. Il faut donc considérer ces roches comme un batholite

qui, lors de sa montée, a traversé les basaltes préexistants, les a basculés sur son pourtour, expliquant ainsi le fort pendage Sud-Est des basaltes de la région de la baie de la Mouche. Le batholite grenu, véritable volcano-pluton, a même conservé lors de sa mise en place, des capuchons basaltiques qui couronnent actuellement plusieurs sommets de la périphérie et de l'intérieur de la péninsule.

Cet ensemble ainsi constitué a été démantelé par une érosion très active dans laquelle les phénomènes glaciaires ont certainement eu une part importante : des massifs bien individualisés sont séparés par de larges vallées, sans verrous ni moraines anciennes. Deux d'entre elles, la vallée des Sables et la vallée de Larmor, de quelques centaines de mètres de large, sont parfaitement planes, de pente faible, et constituées d'une plaine de lavage (= sandur) mais fortement attaquée par la déflation : l'aspect est celui d'un pavage à gros éléments. Aucune trace de moraines anciennes n'est observable dans les vallées explorées. Seules, des moraines actuelles, fonctionnelles, occupent l'amont des vallées.

Des vallons latéraux suspendus, situés rive droite de la vallée des Sables ont été, postérieurement à leur creusement pourtant récent, le siège d'un volcanisme basaltique très localisé. On distingue plusieurs coulées : la première est constituée de plusieurs strates au contact avec le massif grenu; une nouvelle coulée recouvre partiellement la série précédente ainsi que la syénite. A sa base, se trouve un important dépôt d'une dizaine de mètres d'épaisseur de tufs ponceux clairs; dessus, une coulée de 4 à 5 m de basaltes prismés noirs. Les premières émissions sont anciennes car il existe des buttes-témoins situées en amont de la vallée des Sables et constituées d'un basalte semblable aux premières coulées.

Le point d'émission des coulées est constitué par de petits appareils recouverts partiellement par les glaces actuelles. Un édifice volcanique au Sud du glacier de Plan Praz semble avoir la même origine.

L'ultime phase volcanique est représentée par de petites pustules basaltiques situées dans les éboulis actifs et les moraines actuelles. Elles sont de dimensions fort réduites, de l'ordre d'une centaine de mètres carrés. Certains édifices sont constitués de cônes de tufs, de ponces, recouverts de blocs de projection basaltique; l'ensemble est attaqué par l'érosion actuelle. La position, la taille réduite de ces édifices, observés actuellement principalement dans les fonds de vallées et jamais sur les sommets, incite à penser que le magma basaltique doit se trouver à faible profondeur sous le batholite de syénite. Les ponces trachytiques représenteraient alors le bouchon de syénite refondu sous l'effet de la montée magmatique. A ces manifestations ultimes il faut rattacher les fumerolles actives de la côte Ouest ([3]) retrouvées avec certitude en janvier 1962.

Des études pétrographiques détaillées, permettront de préciser les observations faites pour ces deux campagnes.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) A. LACROIX, *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 113.
A. LACROIX, *Minéralogie de Madagascar*, III, 1923, p. 243.

(2) E. AUBERT DE LA RÜE, *Rev. Géog. Phys.*, 1931.

(3) A. BAUER et L. BERTHOIS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 742.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Paris*
et *Terres Australes et Antarctiques Françaises.*)

PALYNOLOGIE. — *Étude palynologique du Houiller de Saint-Étienne.* Note (*) de MM. **Boris Alpern** et **Michel Lamotte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La définition et les limites respectives du Stéphanien et de l'Autunien sont un des thèmes du prochain Congrès sur la Stratigraphie du Carbonifère (Paris, septembre 1963). Il nous a paru opportun de présenter à cette occasion l'ensemble des résultats obtenus au C. E. R. C. H. A. R. sur la palynologie de ce bassin houiller de référence qu'est celui de Saint-Étienne.

La synthèse actuelle est le résultat de l'analyse de 350 échantillons dont 140 sont constitués par du charbon et 210 par des roches inorganiques généralement schisto-argileuses.

Ces échantillons proviennent des puits de mine actuellement en exploitation, de deux affleurements, et des carottes de 19 sondages.

Dans la partie productive du Houiller les prélèvements ont été effectués sur les veines de charbon, environ une vingtaine, lorsque du moins celles-ci se trouvaient au-dessus du seuil de macérabilité. C'est le cas des veines comprises dans les faisceaux des Combes et des Littes. Dans les faisceaux de Grüner et dans l'Assise de Rive-de-Gier les attaques palynologiques sauf exceptions, n'ont pas donné au contraire de résultat, quel qu'ait été le type de sédiment, organique ou inorganique, macéré. Au total, la coupe obtenue porte sur environ 2 600 m depuis les *couches rouges du Jardin des Plantes* attribuées à l'Autunien inférieur jusqu'à la base du faisceau de Grüner (Stéphanien B).

Dans les parties non productives du Houiller les prélèvements ont été effectués tous les 50 m.

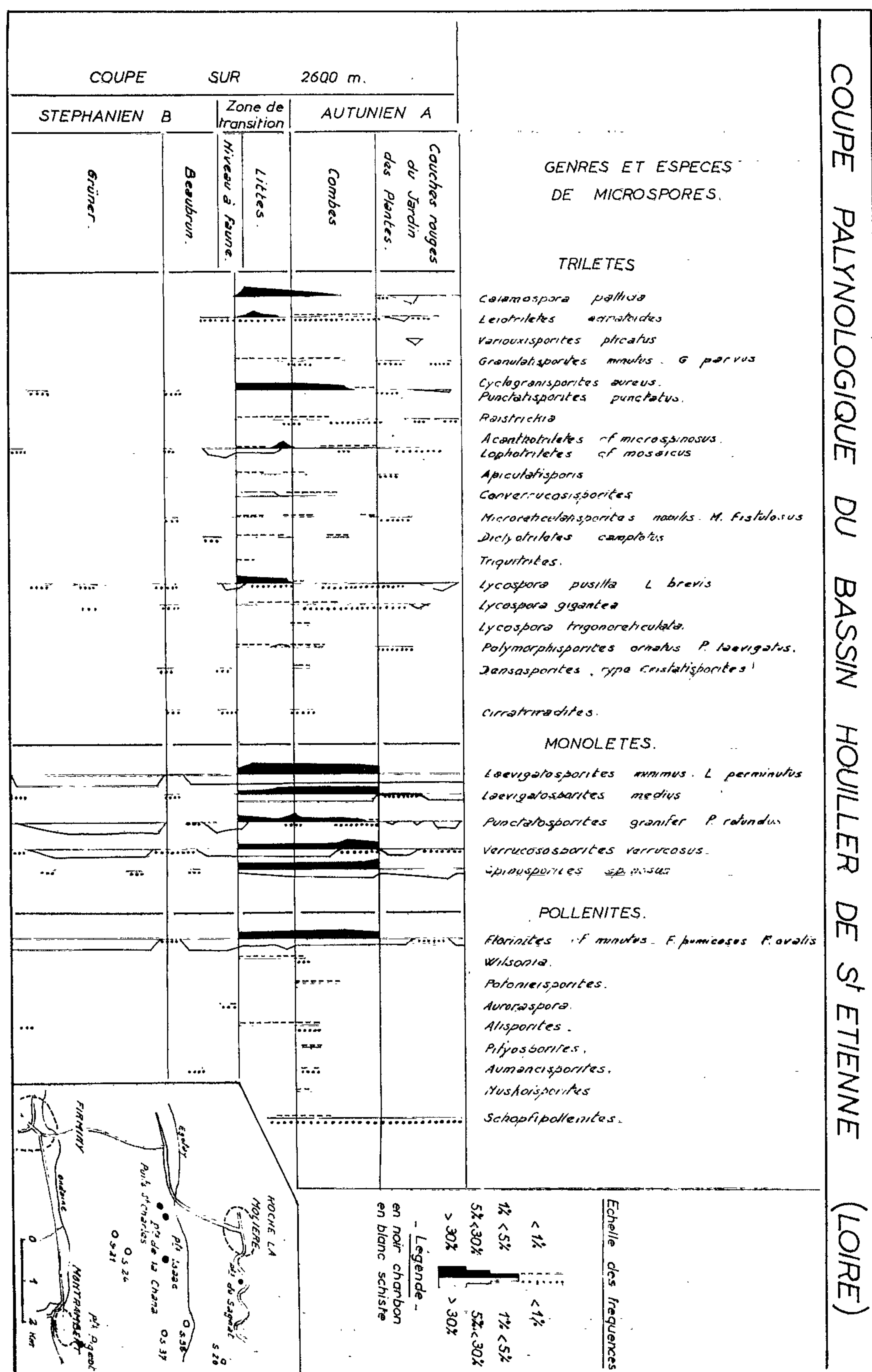
Le nombre de spores comptées, lorsque cela était possible, était de 500 pour les charbons, de 250 pour les schistes.

La synthèse qui figure dans le tableau ci-joint ([1]) porte sur l'analyse de plus de 30 000 spores. Il en ressort :

— que les *Lycospora* (S. W. B., 1944) Pot. Kr. 1954 qui s'arrêtent dans les charbons à la base du faisceau des Combes se poursuivent avec les schistes jusque dans l'Autunien;

— que les monoletes ornementées de genres *Punctatosporites* Ibr. 1933 et *Verrucososporites* (Knox, 1950) Pot. Kr. 1954, se prolongent également dans les mêmes séries;

— que les *Spinosporites* Alp. 1958 par leur développement important et régulier caractérisent toute la partie supérieure de la coupe située au-dessus du niveau à faune et fournissent de ce fait la principale subdivision palynologique de cet ensemble, la plupart des autres genres existant déjà dans le Carbonifère moyen. L'étude simultanée des charbons et des



COUPE PALYNOLOGIQUE DU BASSIN HOUILLER DE St ETIENNE (LOIRE)
COUPE SUR 2600 m.
STEPHANIEN B
Zone de transition
AUTUNIEN A
Grüner.
Beaubrun.
Niveau à faune.
Litées.
Combes
Couches rouges du Jardin des Plantes.
GENRES ET ESPECES DE MICROSPORES.
TRILETES
Calamospora pallida
Granulatisporites minutus . G parvus
Cyclogranisporites aureus.
Punctatisporites punctatus.
Raistrickia
Acanthotriletes cf microspinosus.
Lophotriletes cf mosaicus
Apiculatisporis
Triquitrites.
Lycospora pusilla L brevis
Lycospora gigantea
Polymorphisporites ornatus P. laevigatus.
Cirratriradites.
MONOLETES.
Laevigatosporites minimus . L perminutus
Laevigatosporites medius
Punctatosporites granifer P. rotundus
Verrucososporites verrucosus.
POLLENITES.
Florinites cf minutus . F. pumicosus F. ovalis
Wilsonia.
Potonieisporites.
Aurorasporа.
Alisporites .
Pityosporites.
Schopfipollenites.
Echelle des fréquences
< 1%
1% < 5%
5% < 30%
> 30%
- Légende -
en noir charbon
en blanc schiste
FIRMINY
MONTRAMBERT
Pts Pigeot
Pts Couriot
Pts de la Chana
Puits St Charles
ROCHE LA MOLIÈRE
0 1 2 Km

schistes de leurs toits immédiats a permis en outre de tirer quelques conclusions d'ordre comparatif entre ces deux types de sédiments :

— les populations sporopolliniques y sont *qualitativement* peu différentes sauf en ce qui concerne les spores rares des charbons qu'on ne retrouve pas toujours dans les schistes. En effet, la richesse absolue en spores de ces derniers est le plus souvent beaucoup plus faible que celle des charbons;

— dans un cas comme dans l'autre l'*allure des phénomène évolutifs est comparable*;

— d'une manière quasi générale la seule différence marquée est la fréquence relative des monosaccates, principalement *Florinites*, qui est toujours plus élevée dans les schistes que dans les charbons et ceci d'une manière d'autant plus marquée qu'on s'éloigne de la veine à partir de son toit.

En conclusion : 1° Le terrain houiller de Saint-Étienne est caractérisé par une société palynologique appauvrie dans laquelle prédominent les *Verrucososporites*, les *Punctatosporites*, les *Spinosporites* et les *Florinites*.

Les *Lycospora* bien que décroissantes sont encore représentées.

2° La principale subdivision repose sur le genre *Spinosporites* qui n'existe que dans la partie supérieure de la coupe.

3° Le genre *Florinites* est toujours plus abondant dans les schistes que dans les charbons, les sociétés sporopolliniques de ces deux sédiments étant par ailleurs qualitativement comparables et évoluant dans le même sens.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) Principaux travaux en référence : B. ALPERN, *Thèse*, Paris, 1959; B. ALPERN, *Proceed. Int. Comm. Coal Petrology*, n° 3, 1960, p. 173-176; B. ALPERN, J. GIRARDEAU et F. TROLARD, *Revue Micropal.*, 1, n° 2, 1958; J. DOUBINGER, *Revue Industrie Minérale*, n° spécial 12-5, 1958; J. DOUBINGER, *Proceed. Int. Comm. Coal Petrology*, n° 3, 1960, p. 165 et J. DOUBINGER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2158.

(*C. E. R. C. H. A. R., Laboratoire de Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *La stratification des eaux dans l'estuaire de la Loire.* Note (*) de M. **Léopold Berthois** et Mlle **Yvonne Le Guilly**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Des observations exécutées avec un appareillage permettant des mesures très rapides montrent la complexité de la dynamique des eaux d'estuaire. La reproduction en modèle réduit devrait tenir compte des modalités de l'écoulement naturel dans les estuaires à marées.

Les recherches entreprises dans l'estuaire de la Loire durant ces dernières années ont montré l'existence d'un lentille d'eau immobile dont le développement, la persistance et l'emplacement sont fonction des conditions fluviales et océaniques, notamment du coefficient de marée et du débit instantané du fleuve [L. Berthois, 1961 (1)].

Les modalités de l'évolution de l'écoulement fluvial au-dessus de cette lentille d'eau dont la vitesse de déplacement est très faible et à certains moments probablement nulle, n'avaient pu jusqu'ici être précisées car la dynamique en est complexe et fugitive. Elle ne peut être étudiée par les méthodes classiques qui sont beaucoup trop lentes.

Une étude préliminaire faite en septembre 1962 un peu en amont de Paimbœuf (région du Feu du Petit Carnet) à l'aide d'un salinomètre à lecture directe fournissant instantanément la salinité et la température de l'eau a mis en évidence un phénomène dont l'évolution, au cours du jusant, est encore plus complexe que nous le supposions.

Au moment des expériences les conditions fluviales et océaniques étaient les suivantes :

Coefficients de marée, 20 septembre 1962 : 88-90.

Côte du fleuve à Montjean la veille à midi : — 0,59, correspondant à un débit du fleuve de 120 m³/s.

Les principales étapes de la dynamique de l'écoulement sont schématisées sur les coupes transversales. En partant de la pleine mer représentée sur la première coupe.

Période de jusant. — 1 h après la pleine mer, l'écoulement des eaux supérieures s'amorce au-dessus des eaux profondes immobiles, seule, la salinité des eaux de surface s'est abaissée, les eaux commencent à se stratifier.

2 h après la pleine mer, la stratification s'accentue, les courbes isohalines se ressèrent dans la tranche d'eau supérieure, l'eau profonde n'a subi aucune modification.

3 h après la pleine mer, la vitesse du courant augmentant, la partie supérieure des eaux profondes est entraînée vers l'aval. Le faisceau des courbes isohalines s'enfonce.

4 h après la pleine mer, le faisceau des courbes isohalines est très resseré, il subsiste seulement une mince couche d'eau immobile au fond.

5 h après la pleine mer, la vitesse du courant de jusant qui augmente constamment depuis 5 h a mélangé les eaux, la stratification observée pendant les quatre premières heures du jusant est déjà pratiquement détruite, ce mélange des eaux va encore s'accentuer jusqu'à la basse mer.

Coupes transversales
heures T.U.

Abcisses 200 m
Ordonnées 2 m

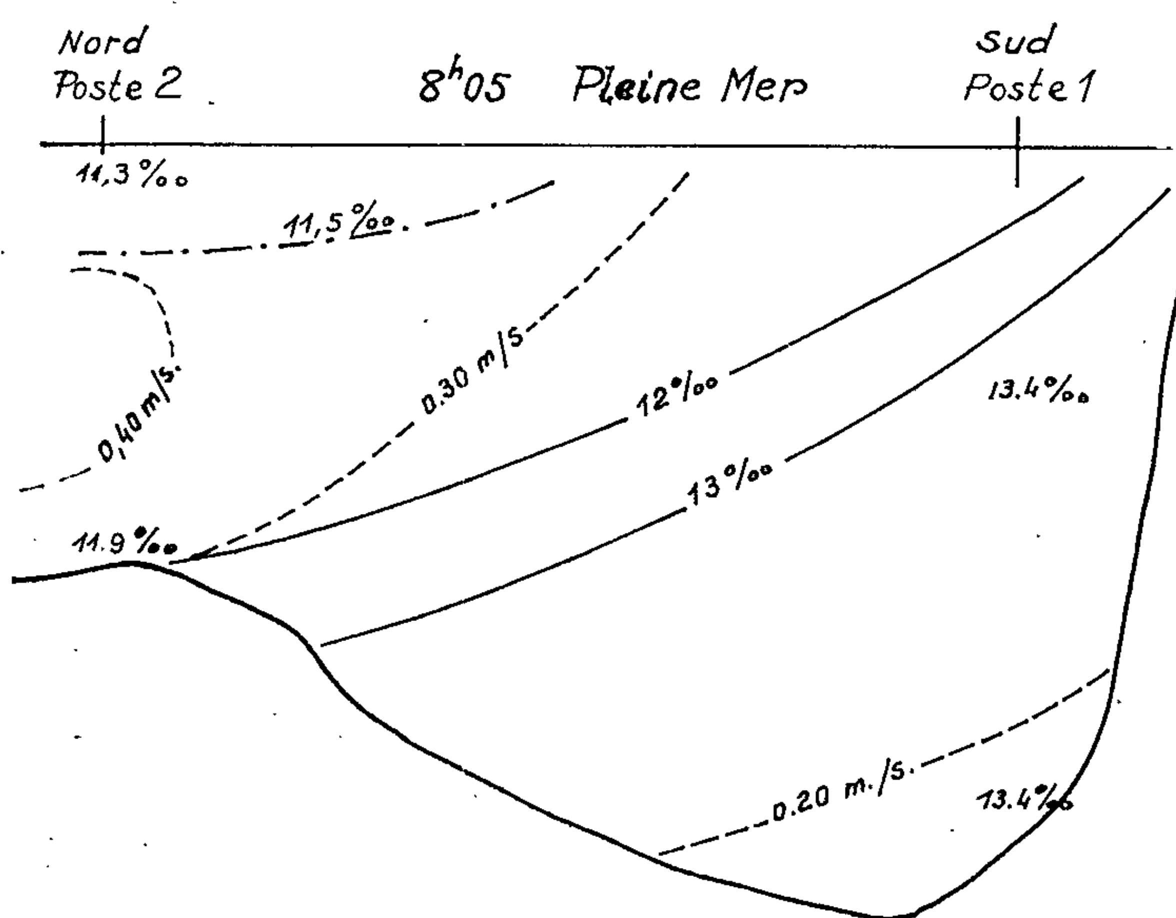


Fig. 1.

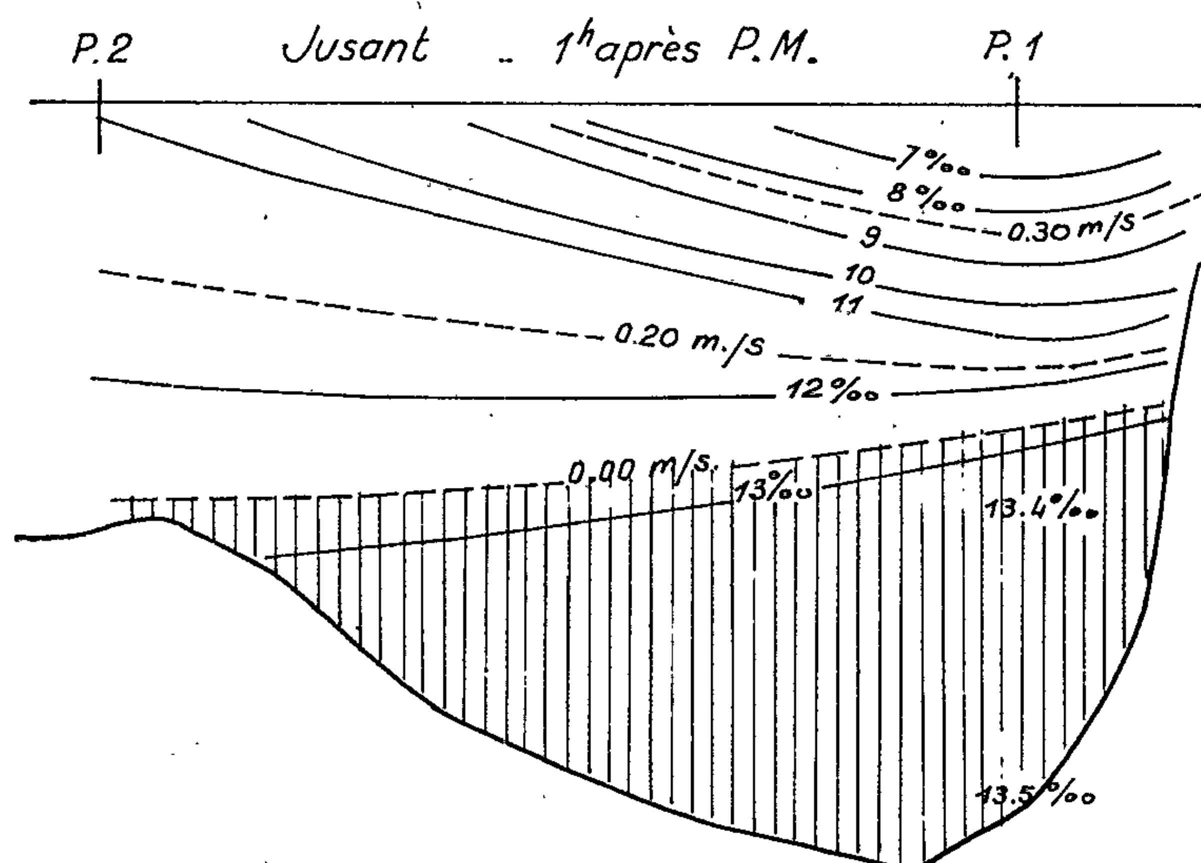


Fig. 2.

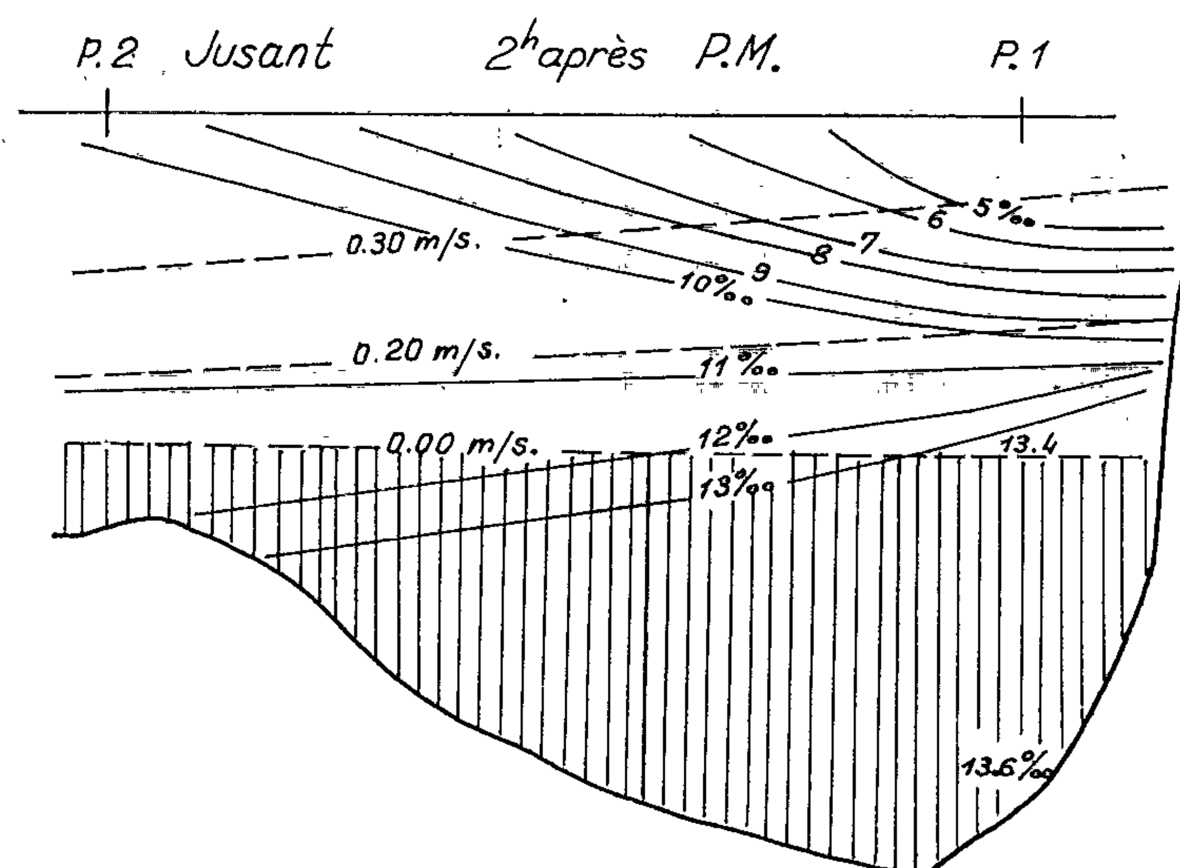


Fig. 3.

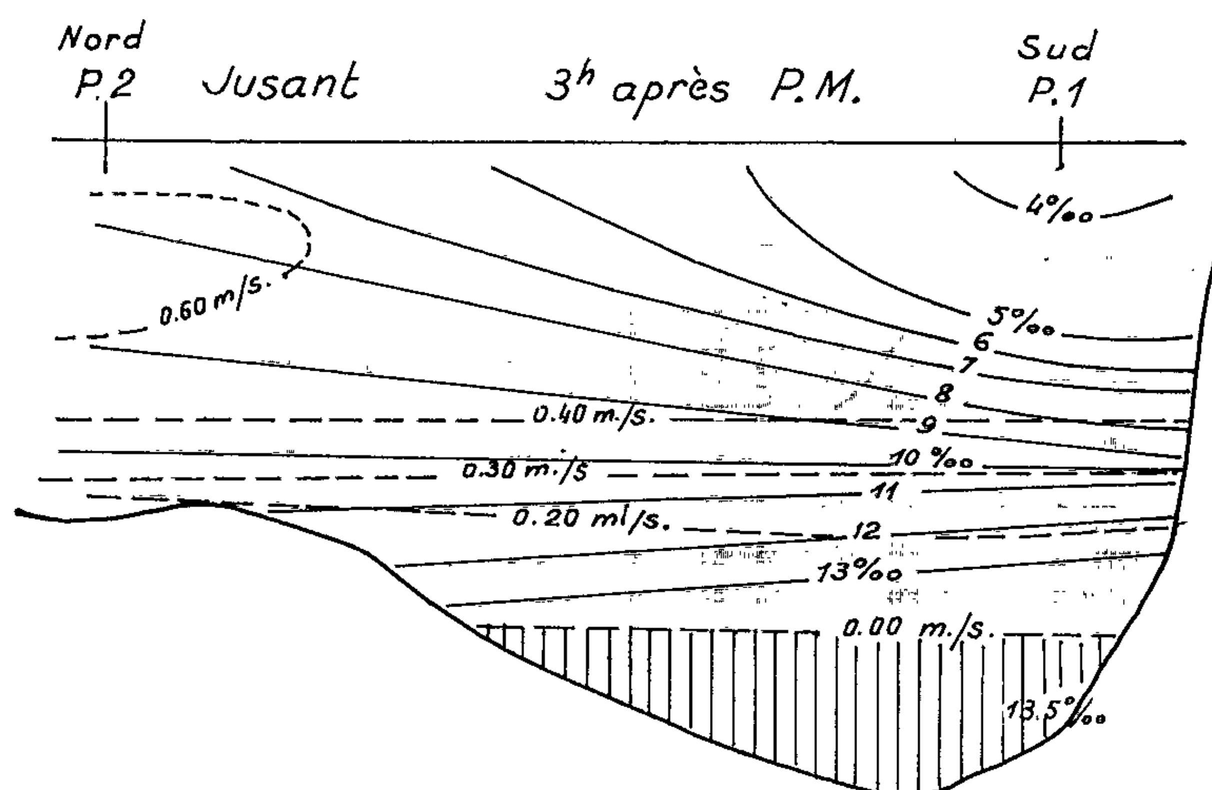


Fig. 4.

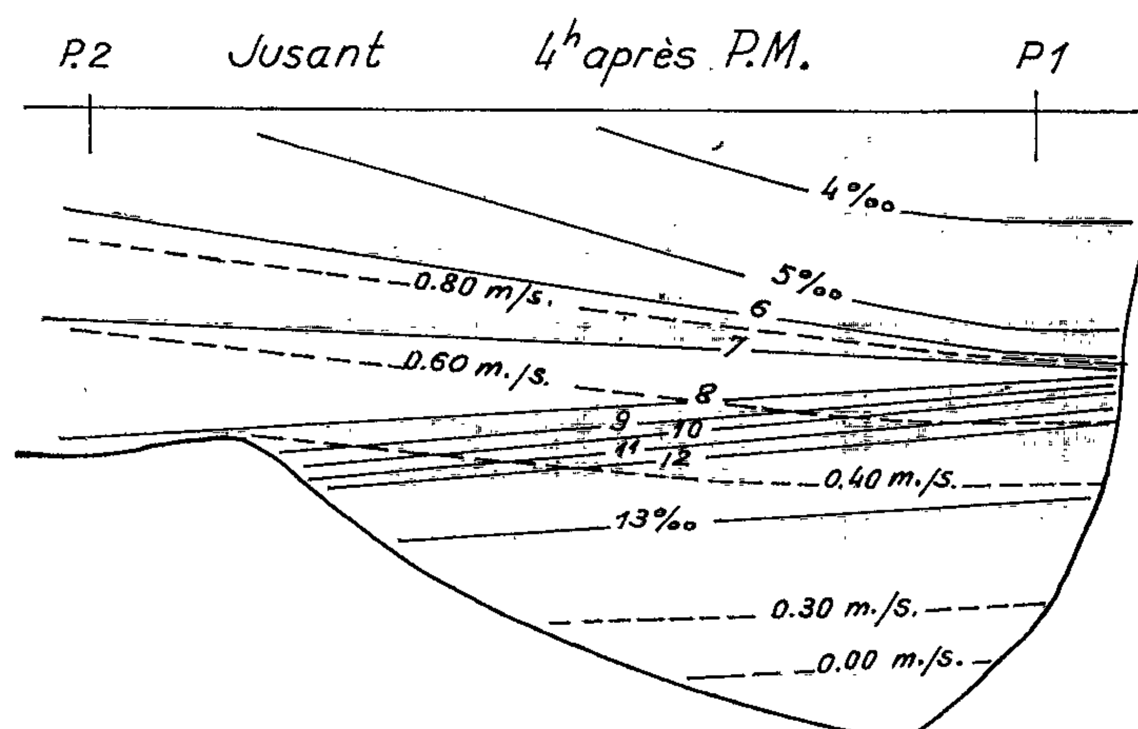


Fig. 5.

Période de flot. — Au cours de la période de flot le gradient de salinité entre la surface et le fond restera toujours faible malgré l'augmentation progressive de la salinité, la masse des eaux océaniques se substitue aux eaux fluviales, mais la zône étudiée est située assez en amont dans l'estuaire pour que la salinité reste peu élevée (12 à 13 °/₀₀ à la pleine mer) malgré le faible débit fluvial au moment de l'expérience.

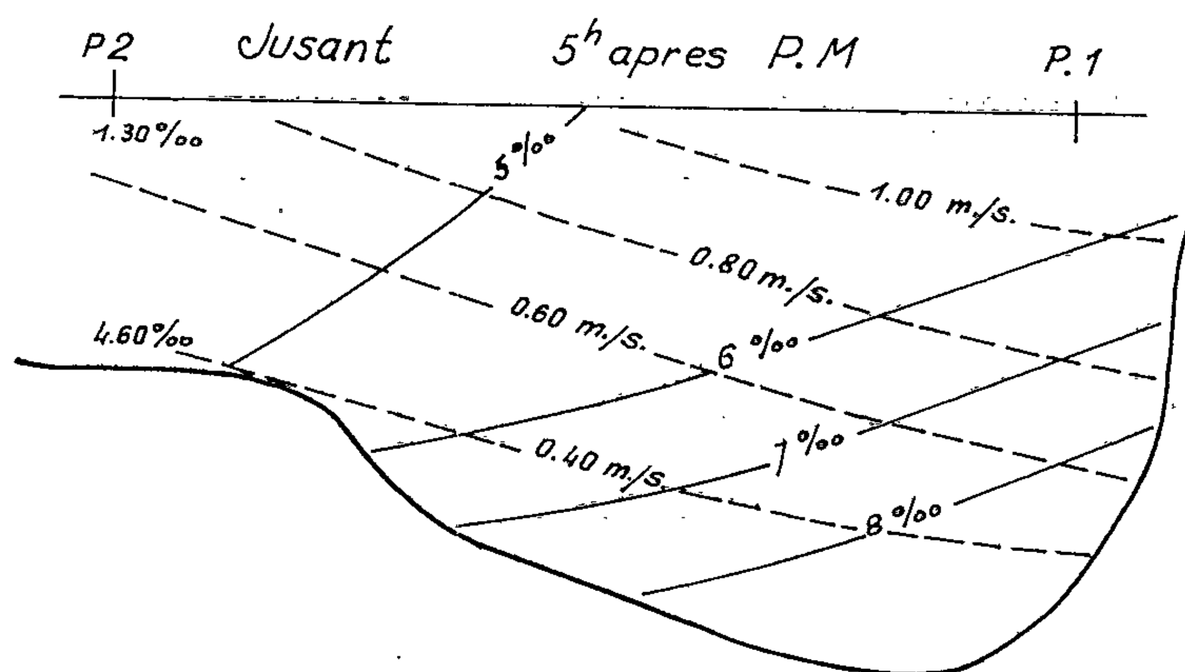


Fig. 6.

Conclusion. — Cette étude préliminaire fait apparaître la nécessité de mesures quasi instantanées seules susceptibles de mettre en évidence la complexité de la dynamique estuarienne.

Les modalités naturelles d'écoulement des eaux pendant la plus grande partie de la période de jusant diffèrent considérablement de ce qui est couramment reproduit sur modèle réduit. Cette disparité est probablement à l'origine de l'incertitude des résultats obtenus dans les laboratoires d'hydraulique qui cherchent à reproduire les conditions de sédimentation estuarienne.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) L. Berthois, *Dynamique de la sédimentation estuarienne* (*Symposium Ass. Int. Hydrol. Sc.*, Helsinki, 1960, *Comm. des eaux de surface*, 1961, p. 420-425).

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur l'aspect discontinu des transferts entre la stratosphère et la troposphère.* Note (*) de M. **Gérard Lambert**, présentée par M. Francis Perrin.

L'existence, en 1960-1961, d'importantes fluctuations de la concentration quotidienne moyenne des aérosols radioactifs artificiels et leur répartition statistique, géographique et saisonnière, incitent l'auteur à supposer que les transferts entre stratosphère et troposphère se produisent par bouffées discontinues. La probabilité de ces transferts, variable avec la latitude et la saison, expliquerait les diverses variations de concentration constatées.

1. Les différents modèles proposés pour la description des échanges entre stratosphère et troposphère, par Brewer (1), Dobson (2), Machta et List (3), Spar et Feely (4), rendent compte des deux constatations expérimentales suivantes relatives aux aerosols radioactifs artificiels :

1° existence de maximums de concentration aux latitudes moyennes contrastant avec un minimum équatorial;

2° maximum de concentration au printemps dans l'hémisphère Nord.

2. Toutefois, nous avons mis en évidence d'autres faits expérimentaux qui, sans contredire aucun des modèles proposés, ne sont pas expliqués de manière satisfaisante. Il s'agit :

1° du déplacement saisonnier du maximum de concentration parallèlement au mouvement apparent du Soleil (5);

2° de l'existence de fluctuations très importantes dans les mesures quotidiennes de radioactivité, même en 1960 et 1961, c'est-à-dire longtemps après l'homogénéisation de la stratosphère (6);

3° du fait que ces fluctuations semblent d'autant plus importantes que la latitude du point de prélèvement est plus proche de celle du maximum (5), et l'époque plus voisine du printemps, ainsi qu'on peut le constater sur la figure 1 (5) montrant un profil de concentrations en fonction de la latitude, et sur la figure 2 (6) indiquant la concentration quotidienne d'aérosols radioactifs artificiels dans une station française, au premier semestre 1961. On constate notamment sur cette dernière figure que l'augmentation moyenne de la radioactivité semble résulter du nombre de plus en plus important de pics de radioactivité de plus en plus élevés, plutôt que d'une élévation continue de la concentration.

3. L'existence de ces fluctuations quotidiennes en 1961, près de deux ans après les dernières explosions nucléaires puissantes, est particulièrement surprenante. Elle ne semble pouvoir être expliquée : ni par un nettoyage irrégulier des masses d'air (dont certaines devraient être nettoyées à plus de 90 %) incompatible avec ce que nous connaissons du temps de nettoyage de la troposphère, voisin de 20 jours et bien plus long que le temps moyen d'homogénéisation des masses d'air maritime et conti-

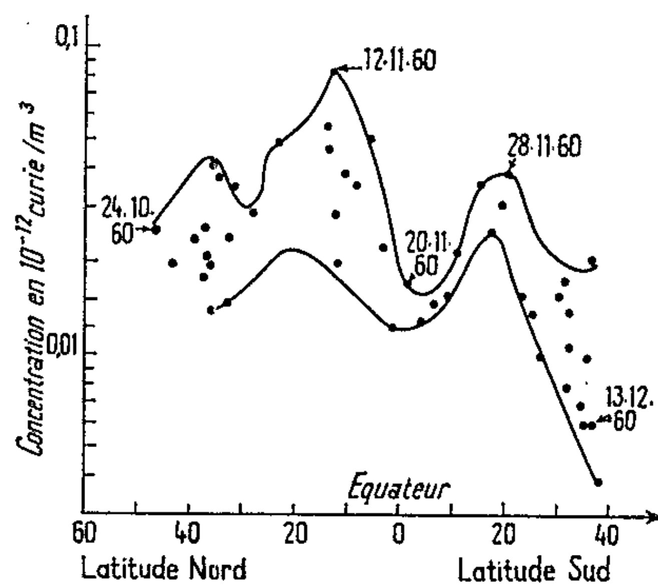


Fig. 1. — Concentration des aérosols radioactifs à longue période. Prélèvements effectués sur le *Norsel* (octobre 1960-avril 1961).

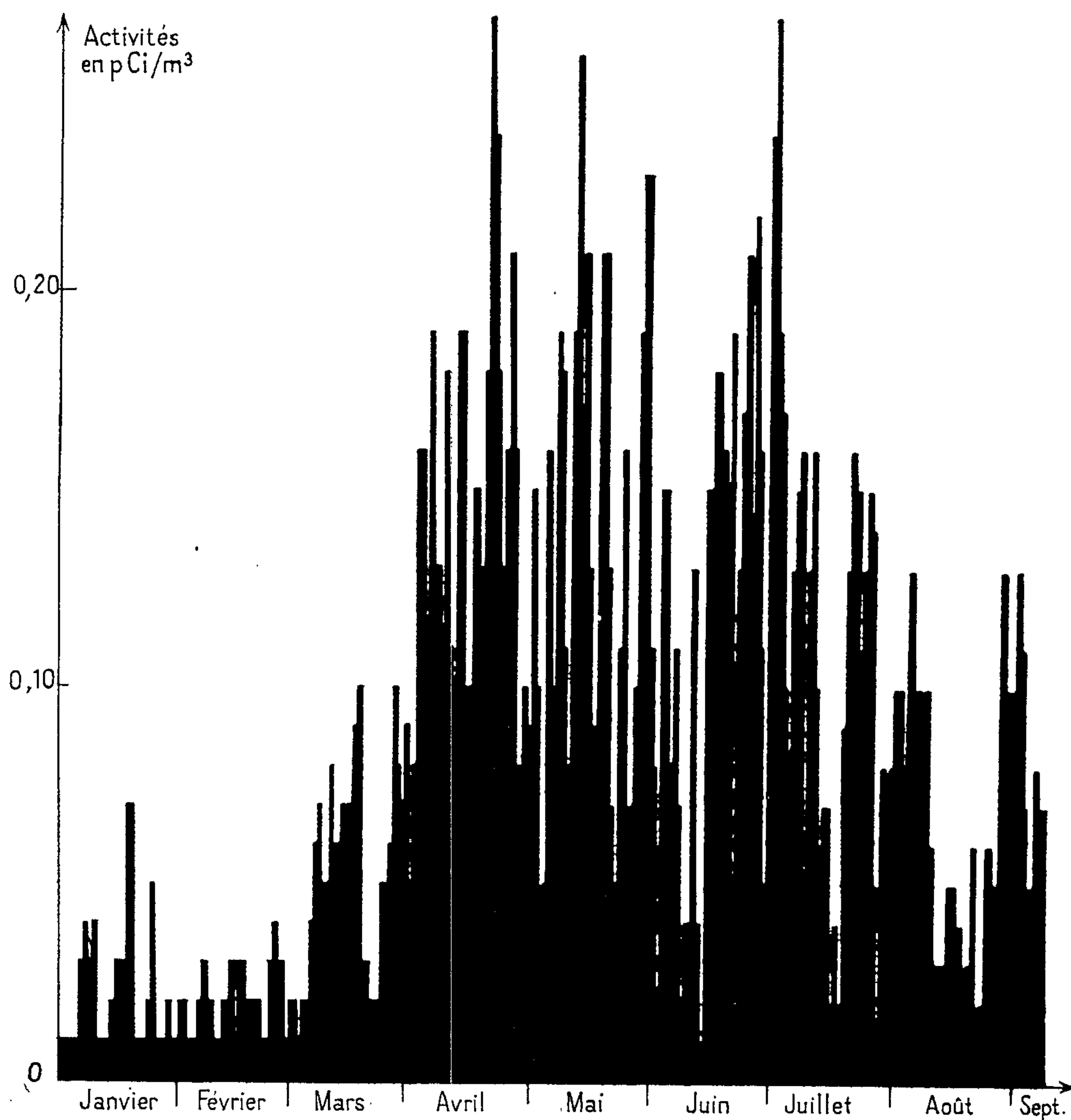
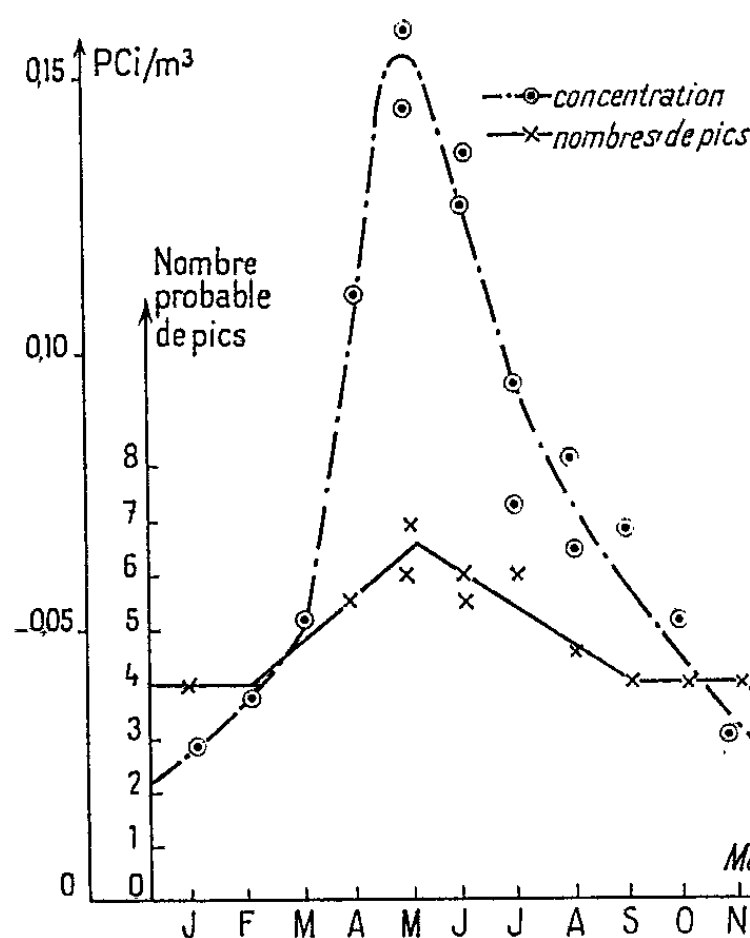


Fig. 2. — Radioactivité β globale artificielle des aérosols (Tours, 1er semestre 1961).

nental ([7]); ni par l'arrivée successive de masses d'air en provenance de zones de latitude à concentration différente, les différences géographiques moyennes constatées n'atteignant pas l'importance des fluctuations quotidiennes observées. De toute façon, aucune de ces hypothèses n'expliquerait la corrélation entre l'importance de ces fluctuations et la proximité d'un maximum géographique ou saisonnier.

4. La seule hypothèse qui rende compte des faits observés est alors que les masses d'air circulant à basse atmosphère ont pu être contaminées de façon différente et discontinue à partir de la stratosphère, conformément aux prévisions formulées par Libby ([8]) et aux possibilités indiquées par Staley ([9]).



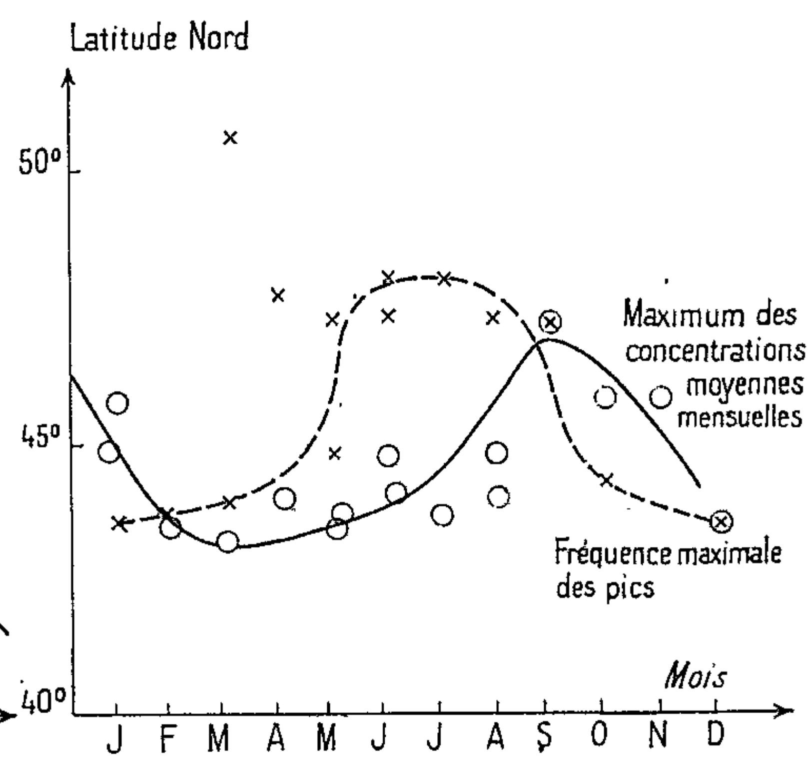


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Concentration moyenne des aérosols radioactifs artificiels (mai 1960 à août 1961).
Fig. 4. — Latitude des stations présentant
un maximum des concentrations moyennes mensuelles, O
une fréquence maximale des pics, × (1960-1961, sauf février à avril 1960).

Si nous étudions mois par mois, la répartition du nombre des maximums parmi neuf stations françaises équipées d'appareils identiques ([13]), nous constatons (*fig.* 3) que la valeur la plus probable de ce nombre suit les mêmes variations que la concentration mensuelle moyenne établie sur ces neuf stations, avec un maximum caractéristique au mois de mai. Ceci confirme les observations qualitatives effectuées préalablement sur la figure 2.

La figure 4 montre le déplacement en latitude de la station présentant le plus grand nombre de maximums. Cette courbe épouse exactement le déplacement apparent du Soleil, ainsi que le déplacement de l'axe du courant jet tropical, le méplat des mois de décembre à mars résultant de

l'absence de station à des latitudes plus méridionales que 43° Nord. Par contre, la courbe indiquant la latitude de la station présentant un mois donné la concentration moyenne la plus élevée, apparaît retardée de deux mois par rapport à la courbe précédente.

Il semble donc bien que l'arrivée des pics de radioactivité précède de deux mois environ l'augmentation de la radioactivité mensuelle moyenne, dans une zone de latitude donnée. Ce résultat est à rapprocher des constatations effectuées par Philippot, indiquant un décalage de deux mois entre l'évolution de la radioactivité artificielle à 10 km d'altitude et au niveau du sol ([10]).

D'autre part, les résultats indiqués sur les figures 3 et 4 sont bien caractéristiques des transferts entre stratosphère et troposphère : à partir de septembre 1961, aucune corrélation de ce type n'apparaît plus, ce qui peut résulter du caractère spécifiquement troposphérique de la contamination à cette époque ([11]).

5. *En conclusion*, il semble que l'ensemble des cinq faits expérimentaux que nous avons signalés au début soit bien expliqué si l'on admet que les transferts entre stratosphère et troposphère se produisent par bouffées discontinues, avec une probabilité variable, à une époque donnée, en fonction de la latitude, l'intensité de ces transferts étant particulièrement importante au printemps, époque où le maximum de probabilité se situerait au voisinage de 40° de latitude Nord; on expliquerait ainsi la netteté particulière du maximum de printemps aux latitudes moyennes.

Le mécanisme de ces transferts pourrait être celui indiqué par Staley ([9]) et également résulter de l'existence d'une composante descendante dans certains courants jets ([12]).

(1) A. W. Brewer, *Quart. J. Meteor. Soc.*, 75, 1949, p. 351.
(2) G. M. B. Dobson, *Proc. Roy. Soc. London*, A., 236, 1956, p. 187.
(3) L. Machta et R. List, *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 1267.
(4) H. W. Feely et J. Spar, *Nature*, 188, 1960, p. 1062.
(5) B. Ardouin, T. Grjebine, J. Labeyrie et G. Lambert, Rapport D.E./S.E.P. 1576-203, 1962.
(6) B. Ardouin, C. Jehanno, J. Labeyrie, G. Lambert, O. Tanaevsky et E. Vassy, Rapport C. E. A. 2261, 1963.
(7) G. Lambert et G. Polian, *Comptes rendus*, 256, 1963 (à paraître).
(8) W. F. Libby, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 959.
(9) D. O. Staley, *J. Meteor.*, 17, 1960, p. 591.
(10) J. C. Philippot, *B.I.S.T.*, 52, 1961, p. 45-47.
(11) G. Lambert, *Colloque de la Société de Radioprotection*, 6-7 décembre 1962.
(12) G. D. Barbe, Communication personnelle.
(13) Ces stations sont celles de Lille, Nancy, Rennes, Tours, Dijon, Clermont-Ferrand, Bordeaux, Toulouse, Biarritz.

MYCOLOGIE. — *Temps et lieu des deux événements aléatoires impliqués dans la modification extra-chromosomique du* Pestalozzia annulata. Note (*) de M. **Jean Chevaugeon** et Mme **Liliane Clouet**, présentée par M. Roger Heim.

Le premier événement n'est décelé au sein du mycélium normal que dans les articles âgés de plus de 25 h et le second ne se manifeste qu'après un nouveau délai supérieur à 10 h. Le caractère local et non contagieux du premier fait que le second ne peut très probablement provoquer la modification du phénotype que s'il atteint la même cible.

Dans les conditions habituellement adoptées pour cultiver la souche *sauvage* du *Pestalozzia annulata* (26°C, extrait de malt à 2 % solidifié par 2 % d'agar), le changement de phénotype du mycélium *normal* au mycélium *modifié* est visible, sous forme d'un premier secteur, au plus tôt 40 h après le début de la croissance, que le thalle naisse de la germination de spores asexuelles ou de la multiplication végétative de semis mycéliens normaux de 1 mm² (²).

Deux événements aléatoires sont requis pour la modification du phénotype. L'un de leurs effets peut être décelé avant la modification elle-même : le délai moyen d'apparition des secteurs dans une culture issue de conidies

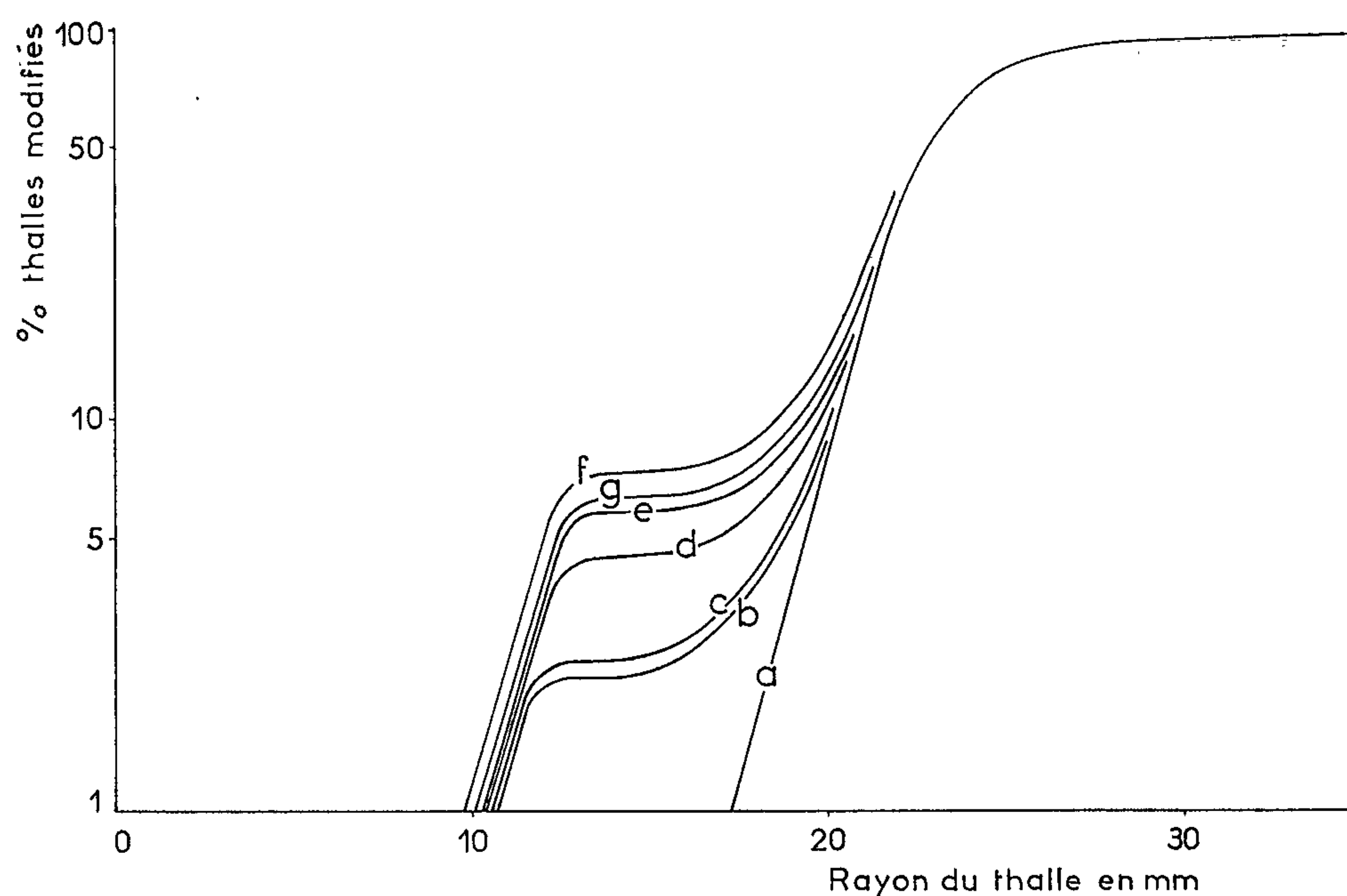


Fig. 1. — Fréquence de la modification en fonction du temps de croissance de thalles nés de spores (*a*), de mycélium normal prélevé après 17 (*a*), 25 (*a*), 31 (*b*), 45 (*c*), 55 (*d*), 79 (*e*), 96 (*f*), 168 (*g*) heures de culture.

est de 68 h au moins, de 68 à 100 h dans 50 % des cas, mais certains thalles nés de semis mycéliens normaux de 1 mm^2 pris dans des clones âgés de plus de 4 jours présentent l'ensemble de leurs secteurs modifiés après une attente réduite de 28 h environ [3].

Aucun autre effet des événements n'a été observé avant l'apparition des secteurs. Seuls les transferts de mycélium modifié conduisent à des thalles où la modification cesse d'être livrée au hasard et forme non plus des secteurs en nombre variable mais un front continu ceinturant toute la culture au même moment. Tout se passe donc comme si l'un des événements se manifestait dès son intervention par le changement de phénotype, au minimum vers la 40e heure de croissance et l'autre après un temps de culture plus court que celui requis pour la modification elle-même.

Pour déterminer ce temps, le délai d'apparition des secteurs dans des thalles issus de conidies a été comparé à ce même délai à partir de semis mycéliens normaux, de 1 mm^2, prélevés à des temps échelonnés après la germination des spores. Ces prélèvements ont été effectués à 5 mm en arrière de la bordure jeune dès que les cultures ont atteint une dimension suffisante pour que cette condition puisse être respectée.

Pour des séries de 500 semis transférés au bout de 17, 25, 31, 45, 55, 79, 96 et 168 h de croissance des thalles originels, les pourcentages de ceux qui transmettent une information de plus que les conidies sont respectivement de : 0,0, 2,2, 2,4, 4,2, 5,2, 6,2 et 5,6 (*fig.* 1). Un effet d'un événement aléatoire peut donc être reconnu entre 25 et 31 h après la germination des spores et certainement plus de 10 h avant le changement de phénotype qui suit sans délai décelable le dernier événement.

Ces deux événements doivent-ils, pour être efficaces, affecter le mycélium normal au même lieu ? L'existence d'un décalage de temps entre leurs deux manifestations, et par conséquent peut-être entre leurs deux interventions, pourrait permettre au premier de se généraliser, comme la modification elle-même qui n'est visible au début qu'au niveau de quelques filaments mais qui envahit, par contagion, un secteur de plus en plus large du mycélium formé après son déclenchement [1]. Dans ce cas, le second événement pourrait être efficace sans intervenir obligatoirement dans les mêmes articles mycéliens que le premier. S'il en est ainsi, on doit, en prélevant des semis dans une culture, en reconnaître un plus grand nombre manifestant les effets d'un événement dans le mycélium normal jeune que dans le mycélium normal plus anciennement formé.

Pour vérifier cette hypothèse, des semis mycéliens normaux de 1 mm^2 ont été pris selon des directions radiales, depuis le centre âgé des cultures jusqu'à la périphérie jeune, et cultivés dans les conditions habituelles. Ces prélèvements ont été pratiqués à deux reprises, respectivement 4 et 7 jours après la germination de conidies de la souche sauvage (tableau I).

TABLEAU I.

Fréquence du premier événement en fonction de l'âge des articles mycéliens.

Distance des prélèvements au centre des thalles (mm).	% semis transmettant les effets d'un événement.	
	Prélèvement après 4 jours.	Prélèvement après 7 jours.
0-6	9,8	10,0
7-12	8,4	8,5
13-18	11,2	10,7
19-24	1,9	4,9
25-30	–	0,8
Au-delà de 31	–	0

Ce tableau ne présente que les fréquences moyennes obtenues avec plus de 3 000 résultats individuels. Il masque une variabilité considérable qui peut conduire à des valeurs extrêmes moitié moindre ou double au même niveau de deux rayons d'un même thalle. Mais la constance des fréquences moyennes enregistrées dans la région centrale à 3 jours d'intervalle et la décroissance constatée dans la zone la plus jeune semblent exclure que l'effet du premier événement s'étende au mycélium édifié après son intervention et perde son caractère local.

Cette expérience met, d'autre part, en évidence plusieurs faits nouveaux :

a. La fréquence des événements décelés est faible ou nulle dans la frange mycélienne jeune, puis elle croît pendant un certain temps;

b. Les conséquences d'un événement aléatoire s'observent au centre des cultures, dans le premier mycélium formé, là où elles ne sont pas perceptibles pendant les 25 premières heures de la croissance d'un thalle issu de spores. Le délai de 25 h est donc imposé non par l'âge du thalle mais par l'âge des articles mycéliens qui le composent.

c. Un calcul simple permet d'estimer à plus d'une centaine, dans une culture de 35 mm de rayon, le nombre des plages mycéliennes normales de 1 mm^2 qui transmettent une information de plus que les spores. Or cette culture ne présente que six à sept secteurs modifiés. Ceci revient à dire que beaucoup de premiers événements ne sont pas efficaces. Est-ce parce que leur effet est éphémère ? Il ne le semble pas car cet effet persiste à travers une multiplication végétative et se traduit dans le nouveau thalle, après 40 h de croissance ou plus, par l'apparition de secteurs.

En résumé, le mycélium d'aspect normal correspond à deux états cellulaires successifs selon que ses articles ont subi ou non l'un des événements aléatoires. Cet événement ne se manifeste au sein d'un thalle normal que si le mycélium est âgé d'au moins 25 h. Le second événement n'intervient

efficacement que plus de 10 h plus tard. Les deux étapes de la différenciation marquée par la substitution du phénotype modifié au phénotype normal ne sont pas franchies au même moment, mais elles ne le sont très probablement qu'aux mêmes lieux.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) J. CHEVAUGEON et C. LEFORT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2247.

(2) J. CHEVAUGEON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1980.

(3) J. CHEVAUGEON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3450.

(Faculté des Sciences d'Orsay, Institut de Biologie Expérimentale, Laboratoire de Génétique physiologique du C.N.R.S.)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Sur les particularités histologiques du xylème des Solanacées.* Note de M. **Jean-Louis Bonnemain**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le xylème de certaines Solanacées possède, outre des éléments de vaisseaux courts, à large perforation terminale, circulaire simple, des « trachéides ouvertes » et des « trachéides vraies ». Il existe tous les intermédiaires possibles entre ces trois formes d'éléments conducteurs.

Au cours d'une étude du xylème secondaire centrifuge de la Tomate (*Solanum Lycopersicum* L. ou *Lycopersicum esculentum* Mill) (*fig.* A), nous avons constaté une remarquable diversité des éléments conducteurs (*fig.* B).

Nous avons observé en particulier :

1° Des cellules conductrices fibriformes, de calibre extrêmement petit (moins de 30 μ), relativement courtes (300 à 500 μ), dépourvues de perforations mais munies de ponctuations aréolées, disposées le plus souvent en rangées alternantes. Il s'agit de « trachéides vraies » (*fig.* C). Celles-ci, rares chez la Tomate, ont été déjà signalées chez quelques autres Solanacées, principalement chez *Lycium*, *Grabowskia* et *Solanum* [(1), (3), (6), (7)].

2° Des cellules conductrices ne différant des précédentes que par la présence d'une à trois petites perforations en position subterminale ou plus rarement médiane. Elles doivent être assimilées à des éléments de vaisseaux puisqu'elles sont perforées. Elles gardent cependant des trachéides la longueur, le calibre et l'aspect fibriforme. De telles cellules conductrices ont été déjà signalées et étudiées attentivement par Lemesle chez quelques Dicotylédones primitives mais aussi chez certaines Ombellifères et Rubiacées [(4), (5)]; l'auteur les a nommées « fibres aréolées conductrices » ou « trachéides ouvertes ». Par ailleurs, Woodworth (8) a mentionné, chez les Passifloracées, l'existence de curieux éléments qui ne diffèrent, ici, des fibres trachéides que par la présence de petites perforations; il a qualifié ces éléments « fibres trachéides perforées » puis « éléments de vaisseau fibriformes ». Boureau a récapitulé, dans son traité d'Anatomie, les connaissances essentielles relatives à ces curieuses cellules conductrices [(2), p. 126 et 530].

3° Des éléments de vaisseau évolués typiques. De petit (50 à 100 μ) ou de moyen calibre (100 à 200 μ), mais courts (150 à 400 μ), dépourvus de ligule, ils se terminent par une large perforation circulaire simple et horizontale.

Nous avons noté, d'autre part, tous les intermédiaires possibles entre ces trois formes d'éléments conducteurs. Le passage de la « trachéide vraie » à la « trachéide ouverte » s'effectue par transformation de certaines ponctuations : quelques « trachéides ouvertes » montrent, en effet, des

perforations très petites (moins de 10 μ) se présentant sous forme de ponctuations aréolées nettement plus grandes que les ponctuations voisines et dépourvues de leur diaphragme (*fig.* D). Nos observations sont à rapprocher des conclusions de Woodworth selon lesquelles les perforations des « éléments de vaisseau fibriformes » des Passifloracées sont, en fait, de grandes ponctuations aréolées qui ont perdu leurs membranes. Le passage entre la « trachéide ouverte » et l'élément de vaisseau évolué typique s'effectue par l'intermédiaire d'éléments de

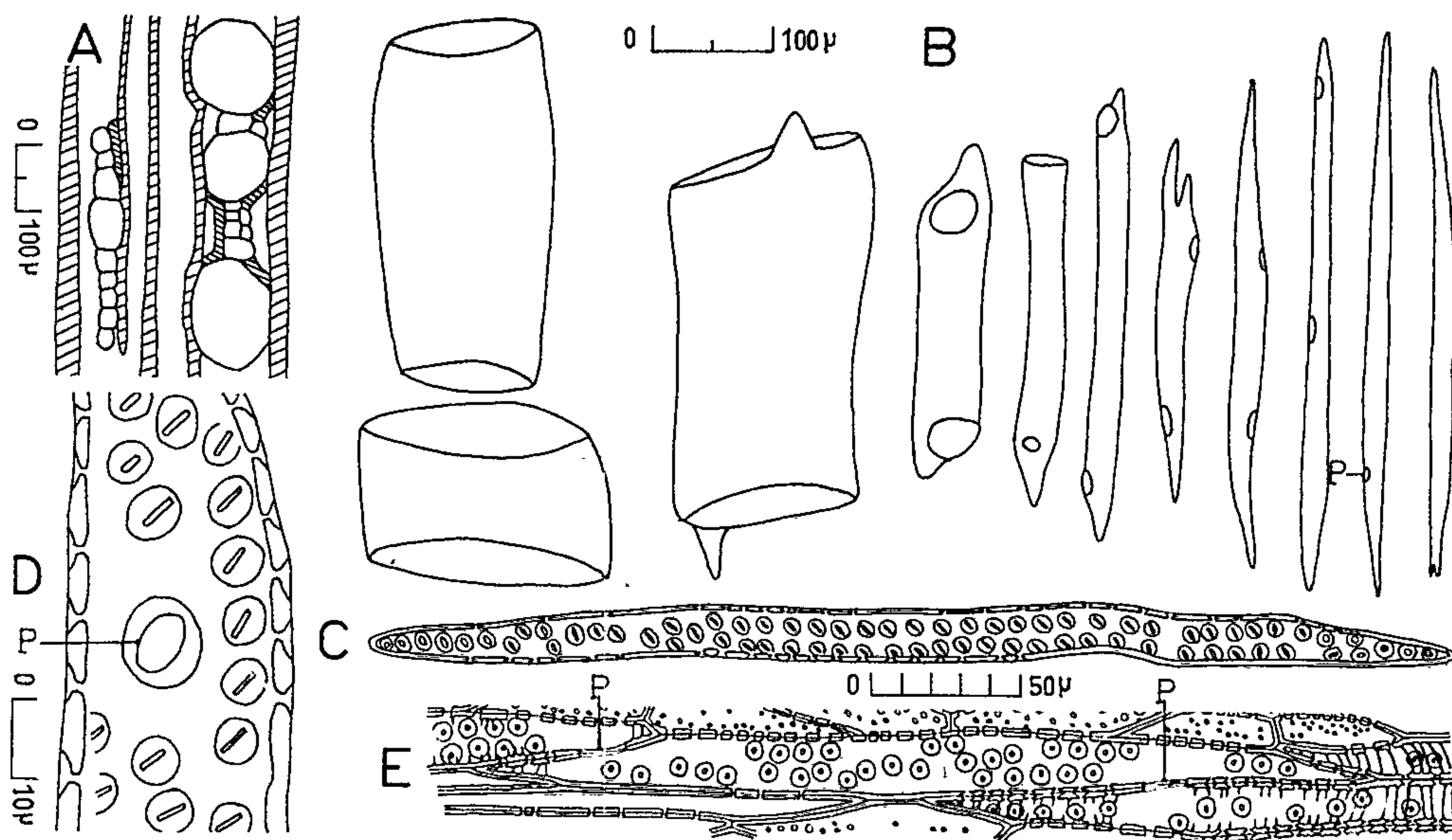


Fig. A. — Xylème de tige de Tomate, vu en coupe transversale (schéma).
Fig. B. — Quelques éléments conducteurs dissociés du xylème de Tomate.
Fig. C et D. — « Trachéide vraie »
et portion de « trachéide ouverte » de Tomate.
Fig. E. — « Trachéides ouvertes » de *S. Dulcamara*
vues en coupe longitudinale tangentielle. Notation : P, perforation.

vaisseau offrant des caractères de plus en plus perfectionnés : la cellule conductrice subit un faible raccourcissement accompagné d'une augmentation progressive de son calibre; son extrémité, d'abord en pointe effilée, ou bien devient de plus en plus massive, ou bien subsiste plus ou moins longtemps, constituant ainsi la ligule; en même temps, la perforation, dont le calibre augmente progressivement, se rapproche de l'extrémité de l'élément et devient plus ou moins rapidement terminale.

Examinant quelques autres Solanacées, nous avons remarqué des « trachéides vraies » et des « trachéides ouvertes » chez *Saracha Jaltomata* Schlecht. Puis nos observations effectuées sur des tiges de *Grabowskia boerhaviæfolia* Schlecht, *Solanum Dulcamara* L. et *Solanum Pseudocapsicum* L. corroborent et complètent les données déjà établies : leur xylème possède non seulement des « trachéides vraies » mais encores des

« trachéides ouvertes » (*fig.* E). Dans ces quatre espèces il existe également tous les intermédiaires possibles entre « trachéide vraie », « trachéide ouverte » et élément de vaisseau évolué typique. Comme précédemment, les trachéides, perforées ou non, sont courtes puisqu'elles oscillent généralement entre 200 et 500 μ seulement; leurs ponctuations aréolées se disposent le plus souvent en séries nettement alternantes.

Des épaississements spiralés, tapissant les faces internes des vaisseaux secondaires, ont été mentionnés chez quelques Solanacées [(6), (7)]. En outre, ils ont été signalés chez certaines Dicotylédones appartenant à des familles très variées; leur signification fait l'objet de controverses [(2), p. 569]. Chez *Solanum Dulcamara*, ces ornementations, notées jusqu'alors uniquement dans les éléments conducteurs les plus petits, s'observent aussi, parfois, dans les vaisseaux les plus gros mais au niveau de leur ligule seulement.

Ainsi, le xylème de certaines Solanacées présente, outre des éléments de vaisseaux évolués typiques, des éléments de vaisseaux nettement fibriformes, qualifiés souvent « trachéides ouvertes », et des « trachéides vraies ». En raison de tous les intermédiaires existant entre ces trois formes d'éléments conducteurs, il est aisé de construire une série parfaitement graduée s'étalant de l'élément conducteur non perforé, fibriforme, ou « trachéide vraie » à l'élément de vaisseau très perfectionné, plus court que large et à grande perforation simple horizontale.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) E. F. Artschwager, *J. Agric. res.*, 14, 1918, p. 221.
(2) E. Boureau, *Anatomie végétale*, Paris, P. U. F., 1954-1957.
(3) P. Greguss, *Holzanatomie der Europäischen Laubhölzer und Sträucher*, Budapest, 1959, p. 289.
(4) R. Lemesle, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 103, 1956, p. 629.
(5) R. Lemesle, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1128.
(6) J. Moeller, *Denkschr. Akad. Wissenschaften*, 36, 1876, p. 297.
(7) H. Solereder, *Systematische Anatomie der Dicotyledonen*, Stuggart, 1899, p. 656.
(8) R. H. Woodworth, *Trop. Woods*, 41, 1935, p. 8.

(*Laboratoire de Biologie végétale,
Collège Scientifique Universitaire, Limoges.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Modalités de la reprise de l'activité mitotique dans le méristème radiculaire de l'*Allium sativum *L. après traitement modéré par la triéthylène-mélamine : remarques sur l'activité des cellules « initiales » de la racine.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Benbadis**, présentée par M. René Souèges.

Au moment de la reprise qui suit l'interruption de l'activité mitotique provoquée par la TEM dans des conditions convenables, les premières mitoses sont situées dans la zone apicale extrême, zone qui, habituellement, est inactive. Il semble que ce soit précisément en raison de cette inactivité que ces cellules aient été moins profondément atteintes par l'antimitotique et qu'elles aient pu garder la possibilité de reconstituer un méristème.

On sait que, dans les premières heures de la germination, la croissance provient uniquement de l'élongation des cellules préexistantes, puis les mitoses s'installent d'abord dans la partie supérieure du méristème, comprise entre 400 et 1200 μ au-dessus de l'apex. Pendant la phase active de croissance, les mitoses s'étendent vers la pointe du méristème, mais, comme l'ont montré Buvat et ses collaborateurs (1), elles ne se rencontrent pas dans la zone apicale extrême, au niveau des « initiales ».

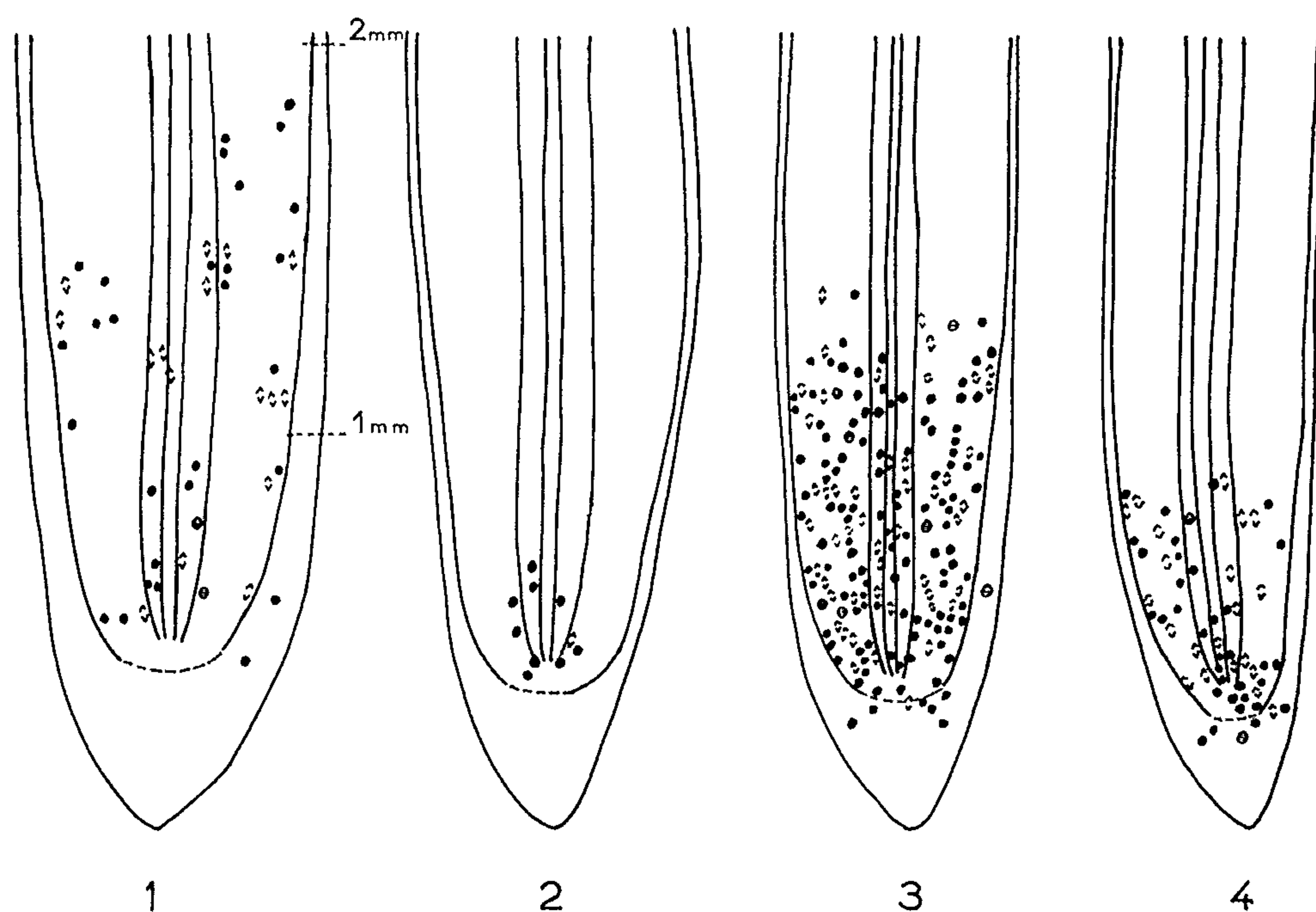
D'autre part, au cours du vieillissement normal du méristème, on constate que les mitoses se raréfient d'abord dans la région distale et qu'elles restent, pendant un certain temps, nombreuses vers l'apex; même à ce moment, la région des « initiales » est toujours caractérisée par l'absence des mitoses.

Au contraire, nous avons constaté que, après traitement ménagé des racines par la triéthylène-mélamine (TEM), lors de la reprise d'activité mitotique suivant la période de mito-dépression totale que cette substance permet d'obtenir, les régions du méristème les plus actives sont celles-là même où la multiplication cellulaire est absente ou très rare dans la racine normale, c'est-à-dire la pointe apicale extrême du méristème.

Afin d'obtenir une disparition totale, momentanée, de l'activité mitotique, nous avons adopté le protocole expérimental préconisé par Deysson et Truhaut (2) qui consiste à placer les racines du bulbe sur milieu de Knop dilué au demi contenant la TEM à la concentration de $1,25.10^{-7}$ M pendant 1 h, puis à replacer les racines sur milieu normal. Nous avons ainsi obtenu, dès les premières 24 h, une mito-dépression sensible, puis après 48 h, une raréfaction importante des mitoses suivie au 3e jour d'une période d'arrêt mitotique total d'une durée de 2 à 3 jours. Nous avons ensuite assisté à une reprise importante de l'activité mitotique qui s'est prolongée jusqu'au 9e jour après le début de l'expérience.

Après 24 et 48 h (*fig.* 1), les mitoses disparaissent uniformément de l'ensemble du méristème selon le schéma indiqué dans une précédente étude (3) et qui est très différent du mode de disparition des mitoses dans la racine normale en fin de croissance (4). Au moment de la reprise de l'acti-

vité mitotique, les cellules, qui entrent en division les premières, se situent dans la zone apicale extrême (*fig.* 2); lorsque les mitoses deviennent plus nombreuses, elles s'étendent vers la région distale jusqu'à couvrir le 1er millimètre et une partie du 2e millimètre (*fig.* 3). Le méristème a repris alors un aspect normal et la taille des cellules nouvellement formées varie de 13 à 16 μ, alors que, au moment de la chute de l'activité mitotique, les cellules situées au même niveau présentent une différenciation anormale et peuvent atteindre jusqu'à 25 μ. Après le 7e jour, à nouveau l'activité



1 2 3 4

mitotique décroît; les mitoses deviennent rares au niveau du 2e millimètre, puis elles en disparaissent totalement, tandis que, dans la zone apicale on en compte encore en assez grand nombre (*fig.* 4). Après 9 jours, les mitoses sont devenues très rares; les dernières sont situées vers la pointe du méristème, dans le cylindre central. Ce mode est très voisin du mode normal de disparition des mitoses en fin de croissance, mais, dans ce dernier cas, la zone des « initiales » reste constamment inactive. La TEM, comme tous les agents d'alcoylation, exerce surtout son action sur les cellules à prolifération intense en bloquant la synthèse du DNA. On peut donc penser que, dans une population de cellules en voie de prolifération, celles qui seront le plus atteintes seront les cellules dans lesquelles la synthèse du DNA est la plus active, c'est-à-dire celles qui se divisent fréquemment. Au contraire, d'autres cellules, se divisant peu, seront sans doute moins atteintes par l'inhibiteur et pourront, le moment venu, se diviser activement. Ceci pourrait expliquer l'intense activité de la zone apicale extrême au

moment de la reprise de l'activité mitotique; cette zone, dans laquelle on n'observe habituellement pas de mitoses, vient ainsi relayer la zone des cellules primitivement très actives et qui ont été irréversiblement touchées par l'antimitotique. Ces résultats sont à rapprocher de ceux que Clowes (5) a obtenus récemment en étudiant l'effet des radiations β sur le méristème d'*Allium Cepa*.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) R. Buvat et L. Geneves, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1579.

(2) G. Deysson et R. Truhaut, *Bull. Cancer*, 46, 1959, p. 762.

(3) M.-C. Benbadis, *Rev. gén. Bot.*, 69, 1962, p. 389.

(4) M.-C. Benbadis, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 550.

(5) F. A. L. Clowes, *Exp. Cell. Res.*, 25, 1961, p. 529.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Neurosécrétion et régénération caudale chez* Allolobophora icterica *Savigny* (*Oligochète, Lumbricidæ*). Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Louis Fage.

Des individus d'*Allolobophora icterica* en phase clitellaire, amputés au milieu du corps, régénèrent en diapause les segments disparus. L'étude corrélative de la neurosécrétion révèle des modifications importantes au niveau des cellules de type *a*.

Des travaux ont déjà attiré l'attention sur les modifications présentées par les cellules neurosécrétrices des ganglions cérébroïdes et sous-œsophagien au cours de la régénération caudale chez les Oligochètes. Hubl ([1]) constate chez *Lumbricus terrestris* L., *Lumbricus rubellus* Hoffmeister, *Allolobophora terrestris* Sav. f. *longa* Ude et *Eisenia fœtida* Sav. que l'ablation de segments postérieurs entraîne une activation des cellules neurosécrétrices cérébrales de type *b* avec formation de « complexes ». Récemment, Michon ([2]) observe une disparition totale de la neurosécrétion dans le cerveau d'individus d'*Allolobophora terrestris* Sav. f. *typica* en diapause et en régénération; par contre, la neurosécrétion persiste au cours d'une diapause chez des vers entiers.

Des recherches relatives à l'influence du système nerveux central sur la régénération postérieure chez *Allolobophora icterica* Sav. ([3]) m'ont amené à envisager l'état de la neurosécrétion au cours de la diapause corrélative d'une régénération caudale. Il convient de rappeler à ce propos que ces deux phénomènes sont concomitants. Les vers intacts ne subissent pas de véritable diapause; soumis à des conditions défavorables, ils ne présentent qu'une simple quiescence dont la rupture peut être provoquée à n'importe quel moment ([4]).

Matériel et techniques. — Au mois d'octobre 1962, 42 *A. icterica*, en phase clitellaire, ont été amputés de la moitié postérieure du corps par section au niveau de l'intersegment 80-81. L'opération est pratiquée après anesthésie par immersion dans une solution de chlorétone à 2 °/₀₀ dans l'eau distillée. Les vers opérés sont placés dans des cristallisoirs remplis de terre saturée d'humidité. Ces derniers maintenus à la température de 18-20°C sont soumis à une lente dessiccation. Quatre semaines après l'amputation, tous les vers sont en diapause et commencent à régénérer. Une réhydratation progressive du milieu d'élevage est impuissante à provoquer une rupture de la diapause. Le retour spontané à l'activité survient sept semaines environ après la résection des segments postérieurs. L'étude des cellules neurosécrétrices (cerveau-ganglion sous-œsophagien-chaîne ventrale) a été entreprise sur des individus témoins et sur des animaux en cours de régénération, prélevés à des intervalles d'une semaine depuis le moment de l'opération jusqu'au moment du réveil spontané.

Après fixation au Bouin-Hollande acétique, les coupes (7,5 μ) ont été colorées par la fuchsine-paraldéhyde de Gabe ([5]).

Résultats. — 1° *Étude de la neurosécrétion chez les vers témoins.* — Dans le cerveau des vers intacts et actifs, en phase clitellaire, l'activité neurosécrétrice est intense. La densité des péricaryones de type *a* décrits par H. Herlant-Meewis ([6]) chez *Eisenia fœtida* est alors remarquable; localisés surtout dans les régions latérales et postérieures du cerveau, ils sont bourrés d'un sécrétat très dense coloré en violet. Les cellules de type *b*, petites, fusiformes, situées en profondeur dans la région interne des ganglions cérébroïdes, prennent une teinte rouge. Certains des neurones appelés par Michon cellules Δ ([7]) (gros et moyens neurones d'H. Herlant-Meewis pour qui ces éléments sont « les neurones proprement dits ») présentent des amas granuleux fuchsinophiles souvent importants.

Dans le ganglion sous-œsophagien, on observe des éléments neurosécréteurs disposés en bouquets violets très apparents. Les cellules neurosécrétrices sont également nombreuses dans les régions latérale et ventrale de la chaîne nerveuse; à ce niveau, on distingue, de place en place, un neurone bourré de sécrétat plus vivement coloré que les éléments environnants. L'écoulement de la sécrétion s'y fait par voie axonale.

Un réseau capillaire dense, s'insinuant entre les neurones, irrigue alors l'ensemble du système nerveux central.

2° *Étude de la neurosécrétion chez les vers opérés.* — *a.* Une semaine après l'amputation, des changements importants sont survenus dans les ganglions cérébroïdes où les cellules neurosécrétrices de type *a* apparaissent alors comme criblées de grosses vacuoles. Cette vidange du sécrétat se poursuit, quoique à un rythme moins rapide, au cours des trois semaines suivantes; elle affecte les cellules à des degrés divers : certaines se vident en totalité, d'autres en partie seulement. Dans le même temps, les cellules de type *b* diminuent de volume, mais les changements qui les affectent ne semblent pas aussi poussés que dans le cas des péricaryones *a*.

b. A l'entrée en diapause et au cours de celle-ci, l'activité neurosécrétrice des cellules *a* est très ralentie et même paraît bloquée pour de nombreux éléments. On ne constate cependant jamais une disparition totale du neurosécrétat sur l'ensemble des cellules de ce type.

Par contre, au niveau du ganglion sous-œsophagien et de la chaîne nerveuse, la neurosécrétion persiste pendant toute la durée de la diapause, concomitante de l'édification du régénérat.

La vascularisation de l'ensemble du système nerveux central est alors plus difficile à observer, les capillaires étant moins dilatés.

Conclusion. — Chez *A. icterica*, l'amputation de la moitié postérieure du corps est suivie d'une mise au repos des cellules neurosécrétrices de type *a*, qui après une vidange partielle, présentent un ralentissement de leur activité pendant la diapause, période d'immobilité accompagnée de l'édification du régénérat. Il convient de souligner que la mise au repos

des cellules *a* s'amorce peu après l'amputation et se poursuit jusqu'à l'entrée en diapause; il est donc possible qu'elle relève non seulement de l'amputation mais aussi des conditions d'alimentation défavorables auxquelles les animaux sont soumis au cours du dessèchement de la terre du milieu d'élevage.

Les autres éléments neurosécréteurs paraissent garder une activité plus ou moins intense suivant qu'ils appartiennent au cerveau (cellules *b*) ou au ganglion sous-œsophagien et à la chaîne nerveuse.

Cette dissociation dans l'activité des catégories de cellules neurosécrétrices envisagées laisse présager une corrélation, que préciseront sans doute des recherches en cours, entre l'activité génitale et la régénération postérieure chez des *A. icterica* en diapause.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) *Arch. Entw.*, 146, 1953, p. 421-432.
(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3253.
(3) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1363.
(4) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2411.
(5) *Bull. Micr. Appl.*, Paris, 3, 1953, p. 153-162.
(6) *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 41, 1955, p. 500-508.
(7) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 835.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Étude éthologique de la genèse du comportement grégaire du Rat nouveau-né.* Note (*) de M. **Jacques Cosnier**, présentée par M. Robert Courrier.

L'intérêt des chercheurs pour les phénomènes sociaux chez les animaux, pour la genèse et la maturation du comportement, et pour le rôle des stimulations échangées entre le jeune animal et son milieu, s'est significativement accru ces dernières années.

Nous nous sommes occupé de l'étude de ces problèmes chez le Rat et le comportement grégaire nous a paru constituer à cet égard un sujet particulièrement privilégié.

Chacun sait, pour avoir observé une portée de rats nouveau-nés, que ceux-ci sont groupés au nombre de 5 à 10 (parfois plus, rarement moins) dans un nid construit par leur mère. Ils sont manifestement dans « une situation grégaire ». Quels sont les facteurs déterminant cette situation ? Deux sont déjà bien connus :

1° la construction d'un nid par la parturiente (nidification). Ce nid plus ou moins clos atteint son maximum de perfection juste après la parturition, puis devient de plus en plus négligé du 10e au 20e jour *post partum.* Il constitue durant les premiers jours une véritable barrière vis-à-vis du monde extérieur pour les nouveau-nés;

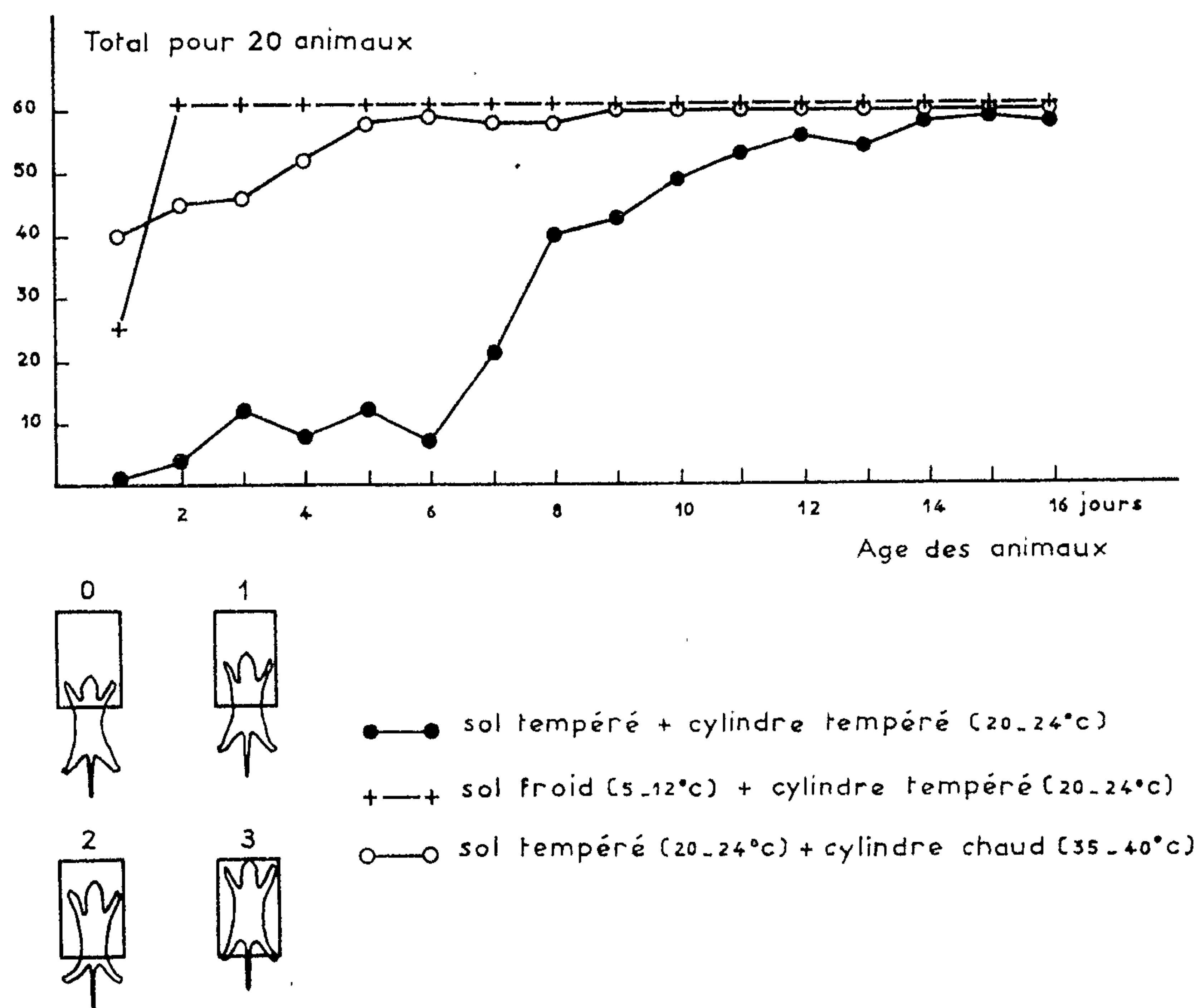
2° le ramassage par la mère des petits accidentellement entraînés hors du nid (« retrieving »). Ce phénomène présente un maximum les deux premiers jours de la lactation, puis décroît et disparaît vers le 20e jour.

Les deux facteurs précédents, connus et étudiés, sont subis passivement par les nouveau-nés et rendent compte de leur *situation* grégaire. Mais n'existe-t-il pas en plus, un élément actif de la part du jeune animal, c'est-à-dire un *comportement* grégaire authentique ?

Observation des jeunes rats : la « réaction d'enfouissement ». — Si le nid est ouvert, les bords aplanis, les ratons restent cependant groupés. Si l'on étale avec la main la grappe qu'ils forment, cette grappe ne tarde pas à se reformer. On observe alors une tendance très caractéristique des animaux à s'enfouir sous les voisins. Cette réaction est déclenchée par le contact du museau d'un animal avec le corps d'un autre. On peut facilement la provoquer en plaçant deux animaux perpendiculaires l'un à l'autre, l'un ayant son extrémité céphalique au contact du flanc étranger. Ce contact provoque immédiatement une reptation de l'animal qui pousse avec force son congénère, en essayant de glisser sa tête sous lui. Cette réaction d'enfouissement paraît être une réaction particulièrement importante

pour le maintien de la cohésion du groupe. Il faut remarquer que seul le contact de l'extrémité céphalique la provoque, la stimulation du thorax ou de la partie postérieure du corps ne provoque en effet aucune progression.

Étude expérimentale de la réaction d'enfouissement. — Pour analyser cette réaction, nous avons utilisé la méthode des leurres. Les leurres que



nous avons imaginés sont des cylindres de fourrure de nylon dont le poil est tourné vers l'intérieur. La longueur du cylindre est de 7 cm, son diamètre total de 4 cm. Le raton est placé la tête et les pattes antérieures dans l'entrée du cylindre. On note au bout de 30 s la position qu'il a prise. De façon à quantifier les résultats, nous attribuons des notes selon une division du corps en quatre régions : 0 si la tête et la ceinture scapulaire sont seules dans le cylindre (c'est-à-dire si le raton n'a pas bougé), 1 s'il est entré jusqu'au milieu du tronc, 2 jusqu'à la ceinture pelvienne, 3 totalement.

Nous avons fait ainsi 1000 « mesures » sur des ratons âgés de 1 à 16 jours, prélevés au hasard dans un ensemble de 350 animaux appartenant à 40 portées différentes (toutes de souche Shermann). Chaque raton était placé à l'entrée du leurre aussitôt après avoir été sorti du nid.

Nous avons tenu compte, en outre, du gradient de température établi volontairement entre le leurre et le sol environnant. De ce point de vue trois types d'expériences ont été réalisées :

1° sol et leurre « tempérés » (20 à 24°C);

2° sol « tempéré » (20 à 24°C) et leurre chaud (35 à 40°C);

3° sol froid (5 à 12°C) et leurre « tempéré » (20 à 24°C).

Les résultats obtenus sont résumés dans le graphique ci-contre où chaque point correspond au total des réponses données par 20 animaux. Ces résultats montrent que l'animal répond à un stimulus complexe : gradient thermique + sensation de contact dans la région céphalique. L'importance relative des deux éléments varie beaucoup avec l'âge de l'animal. Au départ le stimulus complexe est indispensable, le facteur thermique jouant cependant un rôle prépondérant qui s'efface par la suite au bénéfice de la sensation tactile qui devient à elle seule efficace entre le 8e et le 10e jour. Le facteur thermique n'est jamais efficace à lui seul. En effet, si, durant les premiers jours, on place les animaux dans un gradient thermique (tête et ceinture scapulaire reposant sur un sol « tempéré », reste du corps sur un sol froid) ils sont incapables de s'orienter et de s'avancer sur le sol « tempéré ». De même s'ils sont placés sur un sol « tempéré » avec l'extrémité antérieure du corps sur un sol chaud, ils restent à la même place. Par contre, si dans ces dernières expériences on stimule l'extrémité céphalique en l'effleurant avec un morceau d'étoffe ou de fourrure de nylon, on observe un déplacement de l'animal vers la source de chaleur.

Conclusions. — Ces diverses constatations permettent de conclure que :

1° Il existe un comportement grégaire actif chez le jeune Rat.

2° Cette réaction s'établit précocement. Dans les premières heures qui suivent la naissance, elle est déclenchée par un stimulus complexe : association gradient thermique + contact sur la peau du museau. A partir du 8e jour, à température « tempérée » (20-24°C) le contact seul suffit à déclencher la réaction.

3° Ces constatations expliquent le comportement de l'animal tel qu'on peut l'observer dans le nid et, en particulier, ce qu'on pourrait appeler « la réaction d'enfouissement » : tout raton dont l'extrémité céphalique entre en contact avec un congénère ou sa mère se pousse en avant et essaie de passer sous l'objet stimulant.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les types cellulaires de la* pars distalis *de l'hypophyse chez le Singe* Macacus sylvanus *L.* Note (*) de M. **Christian Girod**, présentée par M. Robert Courrier.

La *pars distalis* de l'hypophyse du Singe *Macacus sylvanus* L. renferme six types cellulaires chromophiles; trois catégories cellulaires possèdent des granulations acidophiles (cellules α, ε et η); les autres types (cellules β, γ et δ) sont révélés par diverses réactions histochimiques et sont bien différenciés par la méthode tétrachrome d'Herlant. Les conditions d'apparition et de développement de ces catégories cellulaires permettent de rattacher à chacune d'elles la source d'une stimuline hypophysaire.

La cytologie de l'antéhypophyse des Simioidea n'a guère été étudiée. En dehors d'Azzali ([1]) qui, grâce à des méthodes modernes de coloration, à diverses réactions histochimiques et à la microscopie électronique, a individualisé, dans la *pars distalis* de l'hypophyse de *Comopithecus hamadryas*, six types cellulaires chromophiles, les auteurs qui ont abordé ce problème ont eu recours soit à des méthodes de coloration peu différenciées, soit à des techniques ne mettant en évidence que certaines catégories cellulaires [Rodriguez ([2]), Dawson [([3]), ([4]), ([5])], Hanström [([6]), ([7])], Rasmussen et Rasmussen ([8])]. Nous avons pu prélever dans de bonnes conditions, et parfois dans des circonstances expérimentales définies, les hypophyses de 12 singes *Macacus sylvanus* L. Nous avons appliqué à ce matériel un certain nombre de colorations et de réactions histochimiques; ces méthodes nous ont permis d'individualiser chez ces singes les types cellulaires de la *pars distalis* de l'hypophyse.

Matériel et méthodes d'étude. — Nos investigations ont porté uniquement sur des animaux adultes, d'un poids corporel variant de 6 à 11 kg. Ce groupe comprend, en plus de singes témoins, des animaux traités par la thyroxine, par le propylthiouracile, par la réserpine, et un animal surrénalectomisé unilatéralement 8 jours avant son sacrifice. Les hypophyses, prélevées aussitôt après la mort de l'animal, ont été fixées à l'obscurité durant 6 jours dans du mélange de Bouin-Hollande-sublimé, puis coupées en série, horizontalement ou sagittalement, à 5 et 3 μ. Les colorations suivantes ont été appliquées : 1° méthode de Cleveland — Wolfe à l'érythrosine-orange G — bleu d'aniline; 2° méthode d'Herlant à l'érythrosine-mélange de Mallory II-bleu d'alizarine acide, en appliquant, dans un certain nombre de cas, les modifications suggérées par Racadot ([9]); 3° coloration par la fuchsine paraldéhyde préparée selon Gabe et contre-coloration par le mélange de Halmi; cette coloration a été précédée, ou non, par une oxydation au mélange permanganato-sulfurique; 4° coloration par le réactif de Schiff après oxydation par l'acide périodique suivie, ou non, d'une coloration par l'orange G; 5° coloration, après oxydation permanganato-sulfurique, par le bleu Alcian à pH 0,2 et 3 suivie, ou non,

d'une réaction au PAS [10]; 6° mise en évidence des groupements disulfures par la réaction de Barrnett et Seligman [11]. Dans quelques cas, certaines de ces techniques ont été appliquées soit à des coupes postchromisées sur lame, soit à des coupes soumises à l'estérification sulfurique selon la méthode de Mowry.

Résultats. — Ces diverses techniques nous ont permis de reconnaître six types cellulaires chromophiles dans la *pars distalis* de l'hypophyse, chez *Macacus sylvanus*. Trois sortes de cellules possèdent des granulations présentant une affinité pour les colorants acides. Adoptant la terminologie par lettres grecques, dans le sens où l'utilise l'école d'Herlant, nous les désignons sous les noms de cellules α, ε et η. Les trois autres types se distinguent par leurs affinités tinctoriales différentes ou par certains caractères histochimiques; ce sont les cellules β, γ et δ.

Les cellules α. — Correspondant aux cellules « acidophiles » mises en évidence par les trichromes ordinaires, ce sont des cellules de taille variable, contenant de grosses granulations colorées en jaune ou en jaune orangé au Cleveland-Wolfe, au Herlant et au PAS-orange; elles sont jaune brun au Gabe-Halmi, tandis qu'il n'est guère possible de les reconnaître au PAS et au bleu Alcian-PAS. C'est le type cellulaire le plus abondant; on en rencontre pratiquement dans toute la *pars distalis* sauf, peut-être, dans la partie ventrale de la région antéro-médiane. On attribue généralement à ces cellules la source de l'hormone somatotrope.

Les cellules ε. — Longtemps considérées comme la source de la prolactine [12] on y voit maintenant la source de la corticostimuline hypophysaire [13]. Elles s'observent, en nombre variable, chez tous les singes. Cette lignée cellulaire est hyperplasiée chez le singe surrénalectomisé et chez les singes recevant de la réserpine [14]. De dimensions variables, les cellules ε se caractérisent par leur cytoplasme clair, d'aspect « chromophobe », et par leurs granulations de petite taille, nettement inférieure à celle des cellules α ou des cellules η. Ces granulations sont moins nombreuses que dans les autres « cellules acidophiles »; elles sont soit disséminées dans le cytoplasme, soit, plus fréquemment, rangées à la périphérie du corps cellulaire. Lorsque ces cellules manifestent une activité intense, leur ergastoplasme est très développé et se colore bien par le bleu d'aniline; on a alors l'impression de « cellules basophiles à granulations acidophiles ». On les rencontre notamment dans la région antéro-médiane et ventrale de la glande, où elles peuvent former des groupes d'aspect palissadique autour de capillaires.

Les cellules η. — Correspondant aux « cellules de grossesse », on n'en observe pratiquement ni chez les singes témoins, ni chez les animaux soumis à l'action de la thyroxine ou des antithyroïdiens, ni chez l'animal surrénalectomisé unilatéralement. Par contre, comme nous l'avons déjà signalé [14], cette catégorie cellulaire s'hyperplasie chez les singes traités par la réserpine. Il s'agit de cellules de dimensions variables, comparables

à celles des cellules α. Avec la méthode tétrachrome d'Herlant, elles sont bien reconnaissables par leurs granulations franchement érythrosinophiles dont la taille est voisine de celle des granulations des cellules α [15]. Elles sont isolées ou groupées en petit nombre dans les régions antérolatérales de la glande, mais on en rencontre, aussi, plus en arrière, en plein lobe latéral. En raison de leurs circonstances d'apparition, on peut leur attribuer, comme nous l'avons déjà discuté [14], la sécrétion de prolactine.

Les cellules β. — Correspondant aux cellules « basophiles » révélées par les trichromes classiques, elles apparaissent, chez *Macacus sylvanus* comme des éléments de taille variable. Elles sont peu chromophiles; elles réagissent assez faiblement au PAS; après post-chromisation, elles se colorent plus nettement par le réactif de Schiff; mais en aucun cas elles ne manifestent une affinité pour l'orange G dans la technique du PAS-orange. Elles prennent une teinte violet clair après traitement par la méthode de Gabe-Halmi, tandis qu'avec la méthode tétrachrome d'Herlant, elles apparaissent en bleu clair. Elles ne se colorent pas par le bleu Alcian à pH 0,2, même après oxydation par le mélange permanganato-sulfurique; mais après estérification sulfurique puis traitement par le bleu Alcian elles se colorent en bleu. Au PAS-bleu Alcian, elles ont une teinte mauve clair, alors qu'après sulfonation, la même technique leur confère une teinte bleue prédominante. Les cellules β sont réparties assez électivement dans la portion antéro-médiane de la *pars distalis*. Ces cellules sont considérées comme la source de l'hormone gonadotrope folliculo-stimulante.

Les cellules γ. — L'identification de ce type a été très discutée [13]. En tenant compte des observations d'Herlant, nous rangeons dans ce groupe des cellules qui prennent une forme globuleuse et dont le cytoplasme renferme des granulations généralement mal isolées, lui conférant un aspect homogène. Ces cellules n'existent pas chez tous les animaux, mais nous en avons observé aussi bien chez des mâles que chez des femelles. Elles se mettent en évidence par le PAS qui leur donne une teinte mauve bien marquée; elles présentent parfois, avec cette technique, des gouttelettes de dimensions variables, fortement PAS positives; au PAS-orange, elles fixent mal l'orange et ne possèdent pas alors cette teinte « rouge brique » décrite par Herlant chez *Myotis* et chez la Chatte. Elles ne se colorent ni par le bleu Alcian, ni par la fuchsine paraldéhyde. Avec la méthode tétrachrome d'Herlant, elles prennent une teinte violette caractéristique. Chez *Macacus sylvanus*, les cellules γ se rencontrent, groupées en plages plus ou moins importantes, essentiellement dans la moitié supérieure des lobes latéraux. Ces cellules correspondraient à la source de l'hormone gonadotrope de luteïnisation.

Les cellules δ. — Ainsi que nous l'avions déjà indiqué [16], ces cellules de taille très variable, isolées ou groupées en amas de trois à cinq éléments,

existent dans l'hypophyse de tous les singes étudiés. Chez les singes soumis aux injections de thyroxine, elles sont de dimensions inférieures, dans l'ensemble, à celles des cellules δ observées chez les autres animaux. Elles sont très chromophiles : elles apparaissent en violet foncé après coloration par la méthode de Gabe-Halmi, en bleu foncé après coloration par les méthodes de Cleveland-Wolfe et d'Herlant. Le bleu Alcian les colore nettement, mais de façon peu prononcée; si l'on fait précéder cette coloration par une estérification sulfurique, la coloration est alors beaucoup plus accentuée. Les cellules δ sont faiblement PAS-positives. A la suite d'un traitement par l'antithyroïdien, elles deviennent volumineuses, dégranulées; cependant, la persistance de quelques granulations bien mises en évidence par la fuchsine paraldéhyde en permet l'identification. Ces cellules se rencontrent dans la portion ventrale de la région antéro-médiane et surtout dans les parties largement vascularisées situées entre la zone antéro-médiane et les régions antéro-latérales de la *pars distalis*. Elles représentent la source de l'hormone thyréotrope.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) G. Azzali, *Biochim. Biol. sper.*, 1, 1961, p. 67-91.
(2) H. Rodriguez, *Endokrinologie*, 19, 1937, p. 151-160.
(3) A. B. Dawson, *Endocrinology*, 30, 1942, p. 516-518.
(4) A. B. Dawson, *Anat. Rec.*, 102, 1948, p. 103-121.
(5) A. B. Dawson, *Anat. Rec.*, 120, 1954, p. 810.
(6) B. Hanström, *Lunds Univ. Arskr.*, 44, 1948, 36 pages.
(7) B. Hanström, *Ark. Zool.*, 4, 1953, p. 187-294.
(8) A. T. Rasmussen et T. Rasmussen, *Anat. Rec.*, 113, 1952, p. 325-347.
(9) J. Racadot, *Bull. Micr. appl.*, 12, 1962, p. 16-20.
(10) PAS = acide périodique-base de Schiff.
(11) Pour éviter des redites dans l'exposé des caractères histochimiques propres à chaque type de cellules, nous mentionnerons d'emblée que la réaction de Barnett et Seligman semble positive dans toutes les catégories cellulaires chromophiles décrites; elle l'est davantage, encore qu'il y ait des variations d'un animal à l'autre, dans les cellules α; ainsi, chez *Macacus sylvanus*, la discrimination de diverses formes cellulaires par cette méthode n'est pas réalisable.
(12) C. Girod, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 845-846.
(13) M. Herlant, *Actualités endocrinologiques*, 3e série, Expansion, Paris, 1962, p 5-16
(14) C. Girod, *Comptes rendus*, 254, 1963, p. 1600-1602.
(15) C. Girod, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963 (sous presse).
(16) C. Girod, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1043-1045.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, avenue Rockefeller, Lyon.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Démonstration expérimentale de la sécrétion d'hormone femelle par le testicule inversé en ovaire de* Talitrus saltator (*Crustacé Amphipode*). *Considérations sur la génétique et l'endocrinologie sexuelles des Crustacés supérieurs.* Note (*) de Mme **Hélène Charniaux-Cotton**, présentée par M. Louis Fage.

La gonade d'un mâle de *Talitrus saltator*, greffée dans un mâle d'*Orchestia gammarella* privé de ses glandes androgènes, s'inverse en ovaire et induit l'apparition des oostégites.

Les inversions expérimentales du sexe réalisées chez les *Talitridæ* permettent de diviser les gènes intervenant dans la réalisation du sexe en deux groupes :

1° Les gènes contrôlant les caractères primaires et secondaires des deux sexes, tous présents dans chaque individu.

2° Un ensemble de gènes responsables de la « détermination du sexe » et qui diffèrent d'un sexe à l'autre; cet ensemble assure l'expression des gènes des caractères mâles ou des caractères femelles en déterminant le développement ou le non-développement des ébauches des glandes androgènes.

La sécrétion de l'hormone femelle (ovarienne) est sous la dépendance de gènes appartenant au premier groupe; celle de l'hormone mâle, sous la dépendance des gènes du second groupe.

Ce n'est que récemment que l'hypothèse de l'autodifférenciation ovarienne chez les Malacostracés a reçu une confirmation expérimentale ([1]) : après l'ablation des glandes androgènes chez un mâle d'*Orchestia montagui* (Amphipode *Talitridæ*) les testicules s'inversent en ovaires. Un autre problème s'est alors posé : la gonade inversée d'un mâle génétique sécrète-t-elle l'hormone ovarienne ? Les résultats apportés par de nouvelles expériences permettent de répondre par l'affirmative. Ils confirment l'hypothèse, formulée dans une publication antérieure ([2]), de l'existence d'une telle sécrétion; notre hypothèse était étayée par l'étude des Crevettes (*Lysmata*, *Pandalus*) présentant un hermaphrodisme protérandrique, et qui sont des mâles génétiques devenant femelles après la disparition de leurs glandes androgènes ([3]).

Avant l'exposé des nouvelles expériences, il est nécessaire de rappeler brièvement les connaissances acquises concernant la différenciation sexuelle chez les *Talitridæ* ([4]).

A l'éclosion, le jeune est sexuellement indifférencié et possède à l'extrémité des ébauches des canaux déférents quelques cellules initiales des glandes androgènes. Chez le mâle, ces cellules se développent en une glande dont la sécrétion impose la différenciation mâle de l'appareil génital et des caractères externes; en effet, une femelle d'*Orchestia gammarella* s'inverse en mâle (avec production de spermatozoïdes) après la greffe d'une glande androgène. Chez la femelle, l'ébauche des glandes androgènes n'évolue pas. Les ovaires se différencient et sécrètent les hormones qui contrôlent les caractères externes; en effet, un ovaire, greffé dans un mâle d'*O. gammarella* ayant subi la résection complète de ses glandes androgènes, induit l'apparition des oostégites et, quand il y a vitellogenèse dans le greffon, l'apparition des soies ovigères. Les cellules folliculeuses sont très probablement la source de ces hormones. Le déterminisme de la différenciation ovarienne a été difficile à résoudre. Le testicule d'un mâle d'*O. gammarella*, complètement privé de ses glandes androgènes,

garde sa structure et ne présente qu'un ralentissement de la spermatogenèse; il en est de même pour un testicule implanté dans une femelle. Les tentatives de destruction des glandes androgènes chez de très jeunes mâles, par microcautérisation ou irradiation aux rayons X, ont jusqu'à présent échoué. C'est en s'adressant à une espèce voisine : *O. montagui*, que l'inversion des testicules en ovaires a pu être obtenue, et cela en dépit d'une ablation seulement partielle des glandes androgènes, l'ablation complète s'étant montrée jusqu'ici impossible à réussir. Ces résultats ont apporté la preuve de l'autodifférenciation ovarienne en l'absence d'hormone androgène; ils permettent d'expliquer la présence d'ovocytes dans les testicules de la plupart des *Talitridæ* et de nombreux Décapodes ([2]) : en effet, des gonies peuvent échapper à l'influence de l'hormone androgène et évoluer spontanément vers l'ovogenèse.

Les mâles d'*O. montagui*, partiellement privés de leurs glandes androgènes et dont la gonade s'est inversée en ovaire, n'acquièrent pas d'oostégites. On ne peut en déduire que leurs gonades inversées ne produisent pas d'hormone ovarienne. En effet, l'hormone androgène est inhibitrice des caractères externes femelle ([5]); aussi est-il possible que la petite portion de glande, restée dans le mâle et incapable de maintenir la spermatogenèse, soit responsable de l'inhibition des oostégites. Pour remédier à l'impossibilité d'extirper complètement les glandes androgènes, il a fallu recourir à des expériences indirectes.

Huit mâles d'*O. gammarella*, totalement privés de leurs glandes androgènes ([6]), ont reçu chacun, au début d'un cycle d'intermue, un testicule de *Talitrus saltator*, espèce dont le testicule s'inverse en ovaire durant l'hiver ([7]). Six des greffons contenaient des ovocytes, les deux autres en étaient dépourvus. Dès la première mue postopératoire, cinq mâles ont présenté des oostégites sur les 3e et 4e péréiopodes, dont les deux mâles ayant reçu un testicule sans ovocytes. Dans tous les greffons, l'ovogenèse a remplacé la spermatogenèse.

Discussion. — Ces expériences démontrent que la gonade d'un mâle de *T. saltator*, en l'absence d'hormone androgène, non seulement s'inverse en ovaire mais *sécrète l'hormone ovarienne* inductrice de la formation des oostégites. Elles montrent également que cette hormone n'est pas spécifique. Elles ont la valeur d'une inversion expérimentale du sexe ♂ en sexe ♀. Chez une espèce comme *O. gammarella* cette inversion ne peut être obtenue car la différenciation testiculaire apparaît définitivement déterminée par l'hormone androgène. Mais il existe des cas naturels, très rares, de développement tardif des glandes androgènes chez *O. gammarella* qui équivalent à une ablation précoce de ces glandes. Avant ce développement, le futur mâle se différencie en une femelle fonctionnelle avec des caractères externes normaux induits par l'hormone ovarienne ([2]).

Les inversions expérimentales du sexe dans les deux sens, réalisées chez les *Talitridæ*, auxquelles on peut ajouter les inversions naturelles ♂→♀ de *Lysmata*, *Pandalus* et ♀→♂ d'*O. gammarella* montrent que chez les Crustacés supérieurs :

— La réalisation du sexe mâle dépend uniquement de la présence d'hormone androgène; en l'absence d'hormone androgène, c'est le sexe

femelle qui se différencie, grâce à l'autodifférenciation ovarienne, suivie de la sécrétion d'hormone ovarienne contrôlant les caractères externes. Le sexe est contrôlé par la présence ou l'absence de la seule hormone androgène.

— Chaque individu possède les gènes nécessaires à la réalisation de tous les caractères ♂ et ♀, y compris la sécrétion d'hormone ovarienne.

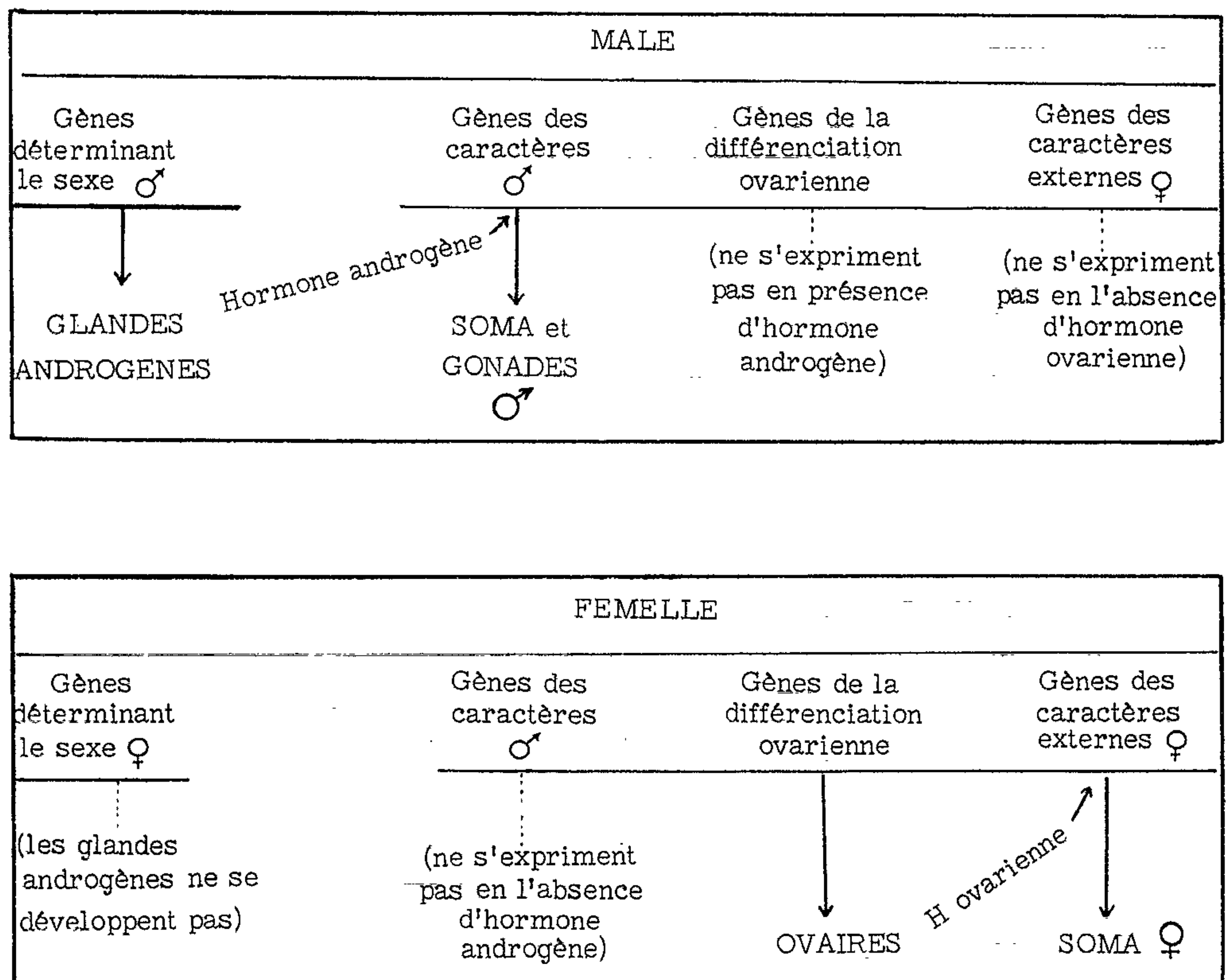


Schéma du déterminisme génétique de la différenciation sexuelle chez les Malacostracés.

— Seul le système génétique contrôlant le développement des glandes androgènes diffère d'un sexe à l'autre puisque ce développement s'effectue chez le mâle et ne peut s'effectuer chez la femelle. Il est responsable de la « détermination génétique du sexe » ([8]). La présence de l'hormone androgène assure l'expression des gènes des caractères ♂; l'absence d'hormone androgène permet l'expression des gènes des caractères ♀, comme l'illustre le schéma.

Ces considérations rendent claire la différence entre les individus inversés expérimentalement. Une femelle masculinisée doit son inversion à l'hormone androgène sécrétée par le greffon; elle n'est pas un vrai mâle en ce sens qu'elle ne sécrète pas d'hormone mâle, ce qui est normal puisqu'elle ne possède pas les gènes nécessaires à cette sécrétion. Par contre,

l'ablation des glandes androgènes peut faire d'un mâle génétique une vraie femelle car les testicules inversés en ovaires sécrètent l'hormone qui induit les caractères femelles externes.

En conclusion, les hormones mâle et femelle des Malacostracés ne sont équivalentes ni par le déterminisme génétique de leur sécrétion, ni par leur rôle physiologique.

L'hormone androgène, dont la sécrétion est sous la dépendance d'un système génétique n'existant que chez le mâle, contrôle toute la différenciation mâle et peut inverser une femelle en mâle. L'hormone ovarienne, dont la sécrétion est sous la dépendance de gènes existant dans les deux sexes, n'est pas à l'origine de la différenciation femelle, celle-ci débutant par l'autodifférenciation ovarienne. Elle n'est, dans la réalisation du sexe femelle, qu'un chaînon nécessaire à l'expression des gènes des caractères externes. Elle n'a aucun pouvoir d'inversion sur un mâle.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) H. Charniaux-Cotton et T. Ginsburger-Vogel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2836.

(2) H. Charniaux-Cotton, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 340.

(3) H. Charniaux-Cotton, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1580.

(4) H. Charniaux-Cotton, *Gen. and Comp. Endocrinol.*, Suppl. 1, 1962, p. 241.

(5) H. Charniaux-Cotton, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, 1961, p. 489.

(6) L'ablation totale des glandes androgènes est difficile et son taux de réussite est de quelques pour-cent.

(7) Observations de Mlle Montaufier (non publiées).

(8) Les systèmes génétiques responsables de la détermination du sexe chez les Malacostracés semblent variables, allant selon les auteurs d'un système polygénique à un système hétérochromosomique; *voir* (2).

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Données nouvelles sur le comportement alimentaire et les échanges trophallactiques chez les Guêpes sociales.* Note (*) de MM. **Hubert Montagner** et **Guy Courtois**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans la note présente, nous étudions les capacités alimentaires et les échanges trophallactiques chez les guêpes sociales du genre *Vespa*, au moyen d'un radioisotope en solution colloïdale (^{198}Au), incorporé à la nourriture. La technique utilisée est celle de Courtois et Lecomte (1958) (1). Chaque lot d'insectes reçoit une quantité de substance radioactive telle que chaque individu puisse absorber à peu près l'équivalent de 1 μC.

Les échanges trophallactiques entre ouvrières étrangères. — Cette étude est effectuée dans des cagettes triples dont chaque compartiment est séparé du voisin par une cloison transparente et perforée (le diamètre des trous ne permet pas le passage des guêpes). La nourriture marquée se trouve dans le compartiment central, dans lequel nous introduisons de 10 à 20 ouvrières. Aucune source de nourriture n'est présente dans les compartiments latéraux dont l'un contient des ouvrières de la même origine que les précédentes et l'autre des étrangères.

Après 24 h d'expériences, nous avons toujours constaté que les deux lots d'ouvrières sans nourriture sont nourries de façon très inégale. Ainsi, les mesures d'activité ont permis d'établir, pour deux séries d'expériences, que l'activité moyenne de ces ouvrières, rapportée à celle des nourrices du compartiment central, est respectivement de 45,1 et 43 % pour les sœurs, et de 19,4 et 22 % pour les étrangères. En effectuant les mêmes expériences avec des cagettes dont l'espace libre est environ trois fois plus grand, nous avons obtenu les résultats suivants (les activités sont toujours rapportées à celle des nourrices centrales) :

— Activité des sœurs : 8,1 et 21,7 % ;

— Activité des étrangères : 2,3 et 1,7 %.

Les échanges de nourriture se font donc plus facilement entre les ouvrières de la même colonie. L'agrandissement de l'espace libre central accentue cette discrimination.

Ce comportement alimentaire s'estompe avec le temps et, après 2 jours de vie commune, il n'est plus possible d'établir une telle discrimination entre les sœurs et les étrangères.

L'alimentation des mâles. — Bowen (1950) montra que, chez les guêpes, les mâles ingéraient autant de nourriture que les ouvrières, hors du nid; pris dans le nid, au contraire, leur radioactivité était moindre.

Nous avons repris les expériences de Bowen (2) mais, dès le début, il apparut que ce problème n'était pas simple et ne pouvait être considéré comme un examen global de l'alimentation de tous les mâles. Nous avons divisé ces derniers en deux catégories : ceux qui provenaient de nids

actifs où les fondatrices filles n'étaient pas encore apparues (nids A) et ceux qui appartenaient à des colonies avancées où la période des fécondations était survenue (nids B).

Dans les deux cas, tous les jeunes mâles s'alimentent bien d'eux-mêmes. Parmi les animaux adultes, il apparaît très nettement que seuls les individus des nids A prennent eux-mêmes leur nourriture. Une comparaison d'activité avec des lots témoins d'ouvrières des mêmes nids donne un rapport de « self-alimentation » (mâles/ouvrières) de l'ordre de 40 %. Par contre, il est curieux de constater que les mâles des nids avancés B éprouvent de grandes difficultés à s'alimenter d'eux-mêmes : 12 % seulement prennent de la nourriture marquée, après 24 h d'expériences. Pour le vérifier, il suffit de tester les mâles adultes des nids A au moment de l'éclosion des fondatrices filles (dans nos expériences, 15 jours après les mesures précédentes). La proportion des individus « mangeurs » tombe de 100 à 40 %. Les capacités d'autoalimentation des mâles diminuent donc avec l'activité du nid et l'apparition des fondatrices filles. Il est à noter qu'elles reprennent après les fécondations.

Ces notions ne pouvaient être développées sans connaître précisément les relations des mâles avec les ouvrières et le couvain.

Il apparaît tout de suite que les ouvrières les nourrissent très peu ou même les négligent totalement. Par contre, lorsque nous mettons ensemble, et en présence de nourriture marquée, des ouvrières, du couvain et des mâles issus des nids avancés, ces derniers deviennent très radioactifs, après 24 h d'expériences. Il n'est pas douteux que *les mâles se nourrissent essentiellement en sollicitant les régurgitations des larves*, qu'ils savent facilement obtenir, ainsi que l'observation nous l'a confirmé.

Les mâles sont donc des individus inadaptés aux actes stéréotypés de la trophallaxie qui sont presque des réflexes pour les ouvrières. Ils n'ont que peu de relations avec ces dernières et vivent en parasites sur les régurgitations larvaires.

Les relations alimentaires entre les ouvrières et le couvain. — Nous avons mis en évidence que les ouvrières approvisionnent les larves en fonction de leur taille et de l'intégrité de la cellule (tableau I).

TABLEAU I.

Comparaison des radioactivités de larves d'ouvrières et de fondatrices élevées en concurrence.

Durée de l'expérience : 24 h.

Activité de la nourriture au départ : 0,022 (mC.)

Taille des larves en extension (cm)	0,2.	0,4.	0,6.	0,8.	1.	1,2.
Radioactivité moyenne des larves d'ouvrières (unités arbitraires)	0	60	120	380	600	700
Radioactivité moyenne des larves de fondatrices (unités arbitraires)	30	80	180	600	1 100	1 350

Par ailleurs, il est important de noter que les larves d'ouvrières sont bien nourries à une époque caractérisée par l'apparition du couvain abortif. Mais, lorsqu'elles sont élevées en concurrence avec des larves de fondatrices, elles sont alimentées beaucoup moins abondamment que ces dernières (tableau I). Il semble alors que, dans le nid lorsque le centre d'activité se trouve déplacé du côté des grandes cellules (Montagner, 1963) ([3]), les soins donnés au couvain soient également reportés de façon plus intense vers les larves de fondatrices. Elles doivent monopoliser les nourrices au détriment des larves d'ouvrières dont une partie deviendrait abortive. De toutes façons, les larves de fondatrices sont nourries davantage que celles d'ouvrières. En outre, nous n'avons jamais pu mettre en évidence de différences dans les *vitesses de nourrissement* des larves des deux castes, comme l'ont fait Gosswald et Kloft (1960) ([4]) chez les fourmis. Il est alors probable que la *quantité* de nourriture donnée aux larves joue, seule, un rôle dans la différenciation des deux castes femelles.

Signalons que les *larves étrangères* aux nourrices sont négligées et moins bien alimentées que celles de leur propre nid.

Enfin, il apparaît que les *ouvrières sont capables de solliciter les régurgitations des larves* lorsqu'elles manquent de nourriture. Mais, l'examen de la radioactivité des ouvrières et des possibilités de contamination des larves montrent que ces sollicitations sont réduites. Il est alors exagéré de considérer, comme Roubaud, que ces régurgitations constituent à elles seules « la raison d'être de la société de guêpes ».

L'étude des échanges trophallactiques et des modalités de « self-alimentation », au moyen de radioisotopes, constitue donc un procédé très efficace pour une analyse exacte de la société de guêpes. Notre meilleur espoir est qu'elle nous permette une explication simple de la différenciation des castes. Il n'est pas sans intérêt de relier nos résultats à ceux obtenus lors d'expériences analogues sur les abeilles (Delvert-Salleron, 1963) ([5]). Ce travail a montré que les mâles sont capables de se nourrir seuls, mais qu'en présence d'ouvrières, ils préfèrent se faire nourrir par ces dernières. D'autre part, il y a transfert de radioactivité des mâles vers les ouvrières. Par contre, il n'est pas apparu évident que des ouvrières d'abeilles préfèrent échanger de la nourriture avec des ouvrières de même colonie plutôt qu'avec des étrangères.

(*) Séance du 22 avril 1963.

([1]) G. COURTOIS et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 147.

([2]) V. T. BOWEN, Trans. *New-York Acad. Sc.*, 2, 1949, p. 68-71.

([3]) H. MONTAGNER, *C. R. Soc. Biol.*, 1963 (sous presse).

([4]) K. GOSSWALD et W. KLOFT, *Entomophaga*, (1), 5, 1960, p. 33-41.

([5]) F. DELVERT-SALLERON, *Annales de l'Abeille*, n° 3 1963, (sous presse).

(Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences, Nancy et Section d'Application des Radioéléments, C. E. A., Saclay.)

BIOLOGIE. — *Étude d'une population de* Carcinus mænas *L. des côtes de la Manche : cycle génital ovarien.* Note (*) de Mlle **Noëlle Demeusy**, présentée par M. Louis Fage.

Les renseignements jusqu'ici recueillis sur le cycle ovarien annuel d'un crabe aussi commun que *Carcinus mænas*, l'ont presque toujours été à la suite d'observations limitées tant dans le temps que dans l'échelle des tailles des individus. Ils sont par là même en grande partie le fruit d'extrapolations et d'hypothèses. Il est néanmoins couramment reconnu que ce Décapode Brachyoure pond une fois par an sur nos côtes et que, comme chez beaucoup de Crustacés, la ponte est suivie d'une mue. Or, nous avons eu récemment (1) l'occasion de signaler à la fois, la présence dans la région de Luc-sur-Mer (Calvados) d'une population de *Carcinus mænas* fort bien représentée au lieu dit « Quillot » et le fait que certains de ses représentants, maintenus en élevage, peuvent subir deux vitellogenèses successives, sans l'intercalation d'une mue. Nous rappellerons, d'autre part, que l'ablation des pédoncules oculaires chez des femelles pubères de Roscoff (Finistère) conduit à des résultats variés, l'hétérogénéité des réactions étant jusqu'alors restée inexpliquée (2).

Toutes ces raisons nous ont incitée à examiner, d'aussi près que possible chez ce Crabe, les relations normales entre vitellogenèse, développement embryonnaire et durée d'intermue. Des récoltes mensuelles, effectuées aux marées de vive eau, ont permis de suivre statistiquement la population au cours d'une année entière. Pour chaque femelle, on note la longueur céphalothoracique, l'approche ou l'éloignement d'une exuviation, le stade d'évolution des ovaires, la présence éventuelle sur les pléopodes de coques vides de leur embryon, et, chez les femelles en incubation, le degré de maturité de la ponte. Des graphiques concrétisant l'évolution génitale de la population seront publiés ultérieurement.

Résultats. — Malgré une interprétation rendue quelquefois délicate par l'inégale importance des récoltes, il ressort que la population femelle adulte présente une période de mue générale bien marquée (été). Seuls les plus jeunes individus continuent à muer jusqu'à l'approche de l'hiver. La période de ponte est fort lâche (hiver, printemps, été). Ceci tient à un comportement variable des femelles selon leur taille et leur âge.

— Les plus petites d'entre elles (de l'établissement de la puberté jusqu'à 28 ou 30 mm de long), offrent une activité génitale complexe du fait de l'interférence, à certaines époques de l'année, des processus de mue et de vitellogenèse. L'apport de ces femelles à partir des femelles juvéniles, massif en été, se poursuit vraisemblablement jusqu'au début de l'hiver. Il subit alors un déclin pour finalement reprendre au printemps. Dès la fin de l'été, deux sorts leur sont réservés. Certaines mûrissent

leurs ovaires, d'autres restent au repos génital. Cette dualité de l'état génital, observée également à Roscoff [2], se maintient jusqu'en juin suivant. Cependant, les pontes sont rares en hiver et elles intéressent surtout les plus gros de ces individus; la période de ponte la plus intense de cette gamme de femelles se situe au printemps. A moins d'une disparition en hiver, par migration ou enfouissement, des petites femelles œuvées, tout se passe comme si une forte proportion des individus, bien qu'en pleine évolution génitale, soit capable de muer. Ils viendraient alors grossir les rangs des femelles de taille moyenne. Leur vitellogenèse se déroulerait donc, à cette époque de l'année, sur plusieurs intermues. Pendant l'hiver, les durées d'intermue se trouvant allongées, la vitellogenèse se ferait en une seule intermue, expliquant alors les pontes de printemps. Quant aux individus à ovaires transparents, après un nombre variable d'exuviations, ils évoluent.

— Les femelles de taille moyenne (de 28-30 à 36-38 mm) présentent un cycle ovarien beaucoup plus unifié, l'évolution génitale les atteignant toutes dès la fin de la période des mues d'été. Le gros de la ponte a lieu de décembre à février, bien que certains individus, fournis par des mues plus tardives, pondent encore au printemps. Suit alors, pour un fort pourcentage d'entre elles, un long temps de repos des ovaires qui se maintient jusqu'à la fin de l'été suivant. Le reste subit une seconde poussée ovarienne après la ponte, sans mue intermédiaire, ce qui vient confirmer nos observations antérieures [1].

— Les femelles de grande taille (36-38 à 55 mm) subissent deux poussées ovariennes dans l'année, sans mue intercalaire. La première est concomitante de celle des femelles moyennes. La ponte l'est aussi. Une très forte proportion de ces individus évolue à nouveau et la seconde maturité peut être atteinte au début de l'été. Cependant, le nombre peu élevé de pontes observées en été laisse supposer une forte mortalité de ces femelles.

Conclusions. Discussion. — Le cycle annuel de maturation ovarienne présente des modalités variées selon la taille des individus et pour certains d'entre eux selon les saisons. Ceci a pour effet d'échelonner les pontes sur une grande partie de l'année.

A ces modalités diverses correspondent alors des modifications dans les relations entre la mue et la vitellogenèse :

Les processus de mue et de vitellogenèse interfèrent très certainement chez la plupart des jeunes individus, tout au moins de la fin de l'été au début de l'hiver. Des observations réalisées sur des animaux maintenus en élevage doivent venir confirmer ce point de vue.

Les deux processus sont nettement séparés chez les femelles plus âgées. La longue période de repos qui suit la ponte d'hiver correspond à une intermue du type « anecdysis » de D. B. Carlisle [[3], [4]]. Il s'agit là d'un repos somatique aussi bien que génital car aucune régénération, ni même

aucune croissance basale naturelles ou expérimentales (par ablation des P. O.) ne peuvent intervenir au cours de cette période, ainsi que nous l'avons vérifié.

Il y a prédominance de l'un des processus (vitellogenèse) sur l'autre (mue) chez les femelles en fin de croissance. On assiste alors à la disparition de la phase de repos génital.

Cette gradation dans l'apparition d'un antagonisme entre la mue et la vitellogenèse en fonction de l'âge des individus adultes, reflète sans nul doute un contrôle hormonal soumis à des fluctuations parallèles.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) N. Demeusy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3062.

(2) N. Demeusy, *Arch. Zool. exp. gen.*, 95, n° 3, 1958, p. 253-491.

(3) D. B. Carlisle, *J. Marine Biol. Assoc. U. K.*, 33, 1954, p. 61-63.

(4) F. G. W. Knowles et D. B. Carlisle, *Biol. Revs. Cambridge Phil. Soc.*, 31, 1956, p. 396-473.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Caen.*)

BIOLOGIE. — *Influence de la température d'incubation sur le polymorphisme larvaire de* Schistocerca gregaria *Forsk.* Note (*) de Mme MARGUERITE PAPILLON, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'état physiologique des larves nouveau-nées de *Schistocerca gregaria* est en grande partie conditionné par la densité d'élevage à laquelle était soumise la génération précédente. Les descendants de parents fortement groupés sont en majorité du type grégaire (coloration noire, poids élevé, nombre d'ovarioles réduit); ceux des femelles isolées sont en majorité du type solitaire (coloration verte, poids faible, nombre d'ovarioles élevé). Mais, dans les deux cas, une même ponte peut produire une minorité de larves du type phasaire radicalement opposé à celui des parents ([1), (2), (3), (4)].

Dans une étuve à 30°C, et pour les deux filiations, la durée d'incubation est d'autant plus longue que les larves possèdent des caractères plus « solitaroïdes »; d'autre part, dans la filiation grégaire, il existe un gradient intra-oothèque tel que les formes minoritaires vertes sont issues des parties médiane et inférieure des oothèques (4).

Nous comparons ici nos résultats plus récents obtenus sur des pontes de filiations groupée et isolée maintenues à deux températures d'incubation différentes : 30 et 24°C.

Les larves sont classées en trois catégories selon leur pigmentation : noire, intermédiaire et verte. Les expériences ont porté sur 37 oothèques de grégaires et 29 de solitaires.

A. ÉTUDE DE LA DURÉE D'INCUBATION.

1. PONTES DE FILIATION GRÉGAIRE. — *a.* La *période d'incubation*, s'étendant de la ponte à l'apparition des premières larves, est en moyenne de 14 jours et demi à 30°C et de 25 jours à 24°C.

b. La *période d'éclosion* dure 26 h 30 mn en moyenne (maximum : 36 h) à 30°C et 47 h 20 mn (maximum : 84 h) à 24°C.

c. Aux deux températures, il existe une *relation inverse entre la durée d'incubation et le poids des larves :* ainsi, les larves intermédiaires et vertes (poids moyen : < 18 mg) naissent 12 à 36 h après les premières larves noires (poids moyen : > 19 mg) et parmi les larves noires, ce sont les plus légères qui éclosent les dernières.

d. A 30°C, les éclosions débutent, en majorité, par les parties supérieure et médiane des oothèques. A 24°C, elles se font approximativement au même rythme dans toute l'oothèque.

2. PONTES DE FILIATION SOLITAIRE. — *a.* La *période d'incubation* est en moyenne de 15 jours à 30°C. A 24°C, elle est de 25 jours et demi pour les pontes produisant les trois catégories de larves et de 26 jours et demi pour celles, plus typiquement solitaires, qui ne donnent naissance qu'à des larves vertes.

L'embryogenèse dure donc 12 à 36 h de plus pour les œufs d'origine solitaire que pour ceux d'origine grégaire. Ceci confirme nos résultats précédents : il existe une *corrélation positive entre la durée d'incubation et le degré de réalisation des caractères solitaires.*

b. La *période d'éclosion* dure 34 h en moyenne (maximum : 72 h) à 30°C et atteint 66 h 20 mn (maximum : 132 h) à 24°C.

D'une manière générale, la période d'éclosion est plus étalée pour les œufs d'origine solitaire et pour une température d'incubation peu élevée.

c. Il existe ici, comme chez les grégaires, une relation inverse entre la durée d'incubation et le poids des larves. Elle est très nette à 30°C, même lorsque les pontes ne produisent que des larves vertes. A 24°C, ce n'est qu'en fin d'éclosion qu'on observe une diminution du poids des larves.

d. A 30°C, l'éclosion tend à être plus précoce et plus rapide pour les œufs provenant de la partie supérieure des oothèques, mais le phénomène est moins net que dans le cas des pontes déposées par les élevages groupés. A 24°C, la situation est *inversée* : c'est en effet par la partie *inférieure* des oothèques que débute l'éclosion.

B. ÉTUDE DE POLYMORPHISME LARVAIRE.

1. PONTES DE FILIATION GRÉGAIRE. — *a. Poids et couleur des larves* à la naissance.

A 24°C, la diversité pondérale des larves est considérablement réduite; ce nivellement est dû, en grande partie, à la disparition des catégories de poids les plus élevés. Le poids moyen des larves noires passe de 19,817 à 19,304 mg (écart significatif au seuil de P = 0,01).

D'autre part, on observe la disparition presque totale des formes minoritaires (intermédiaires et vertes).

b. Gradient dans l'oothèque. — A 30°C, et lorsque le poids moyen des larves est inférieur à 20 mg, il existe un gradient pondéral tel que les individus les plus lourds, de couleur noire, proviennent en majorité des deux tiers supérieurs de l'oothèque. (Ce gradient disparaît dans les pontes produisant des larves de poids très élevé.) Les larves les plus légères — y compris les formes vertes et intermédiaires — naissent des deux tiers inférieurs.

A 24°C, ce gradient n'est plus décelable. Ceci concorde avec le fait que les éclosions se font alors au même rythme dans les trois parties de l'oothèque.

2. PONTES DE FILIATION SOLITAIRE. — *a. Poids et couleurs des larves* à la naissance.

Comme dans la filiation grégaire, l'étalement des données pondérales est considérablement réduit à 24°C; ceci est lié, sans doute, à la disparition des larves les plus lourdes. Ainsi, on observe une diminution moyenne des poids de 10 % pour les larves noires et de 2 % pour les larves intermédiaires, la répartition et la moyenne des poids des larves vertes étant les mêmes aux deux températures.

D'une manière générale, et quelle que soit leur origine, *ce sont les larves noires qui subissent la perte de poids la plus appréciable* lorsque les oothèques sont soumises à une température d'incubation de 24°C.

On note enfin une diminution d'environ 8 % de la proportion des larves minoritaires noires (due à la disparition des individus les plus lourds), alors que celle des larves majoritaires vertes augmente de 7 %.

Il semble donc que, lorsque les oothèques de filiation solitaire ou grégaire sont soumises à une *température d'incubation peu élevée*, ce soient *les formes minoritaires* qui *tendent à disparaître*, alors que le développement des formes majoritaires ne paraît guère perturbé.

b. Gradient dans l'oothèque. — Les larves minoritaires proviennent des trois parties des oothèques.

A 30°C, on n'observe pas de gradient pondéral.

A 24°C, ce gradient reparaît, mais en sens inverse de celui observé dans les oothèques d'origine grégaire incubées à 30°C; il concerne surtout les formes minoritaires : les larves noires et intermédiaires de poids élevé naissent du tiers inférieur de l'oothèque. Ceci est à rapprocher du fait que les premières éclosions proviennent en majorité de cette même partie (*cf.* 2 *d*).

L'existence d'un gradient pondéral intra-oothèque paraît donc conditionné, d'une part, par la densité d'élevage des parents, et, d'autre part, par la température d'incubation des œufs. Mais, dans tous les cas, *ce sont les larves les plus lourdes qui tendent à éclore les premières, quel que soit leur emplacement à l'intérieur de l'oothèque.*

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) F. O. ALBRECHT, *J. agric. trop. Bot. appl.*, 2, 1955, p. 109-192.
(2) R. CHAUVIN, *Ann. Soc. ent. Fr.*, 110, 1941, p. 133-272.
(3) P. HUNTER-JONES, *Anti-Locust Bull.*, 29, 1958, p. 1-32.
(4) M. PAPILLON, *Bull. biol.*, 93, 1960, p. 204-240.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boul. Raspail, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Effets de l'ablation des* corpora allata *imaginaux sur le développement ovarien de* Pieris brassicæ *L.* (*Lépidoptère*). Note (*) de Mme **Antoinette Karlinsky**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Effectuée sur l'imago à l'émergence, l'ablation des *corpora allata* entraîne la régression et la dégénérescence des follicules ovariens de *Pieris brassicæ*, comme le fait l'ablation pratiquée chez la larve.

Nous avons montré, dans une Note précédente [1], que l'ablation des *corpora allata* larvaires entraîne l'arrêt du développement ovarien de *Pieris brassicæ*, et que, contrairement à ce qu'on observe chez le Diptère *Calliphora erythrocephala* (Possompès) [2], nulle compensation physiologique n'intervient ici à la métamorphose pour assurer la reprise de ce développement.

Nous avons alors cherché à voir si, effectuée chez l'imago, l'ablation des mêmes organes pouvait stopper de façon analogue le déroulement de la vitellogenèse.

Chez une femelle normale, la vitellogenèse, à peine amorcée à l'émergence (*fig.* 1 A), va se dérouler de façon extrêmement rapide dès que

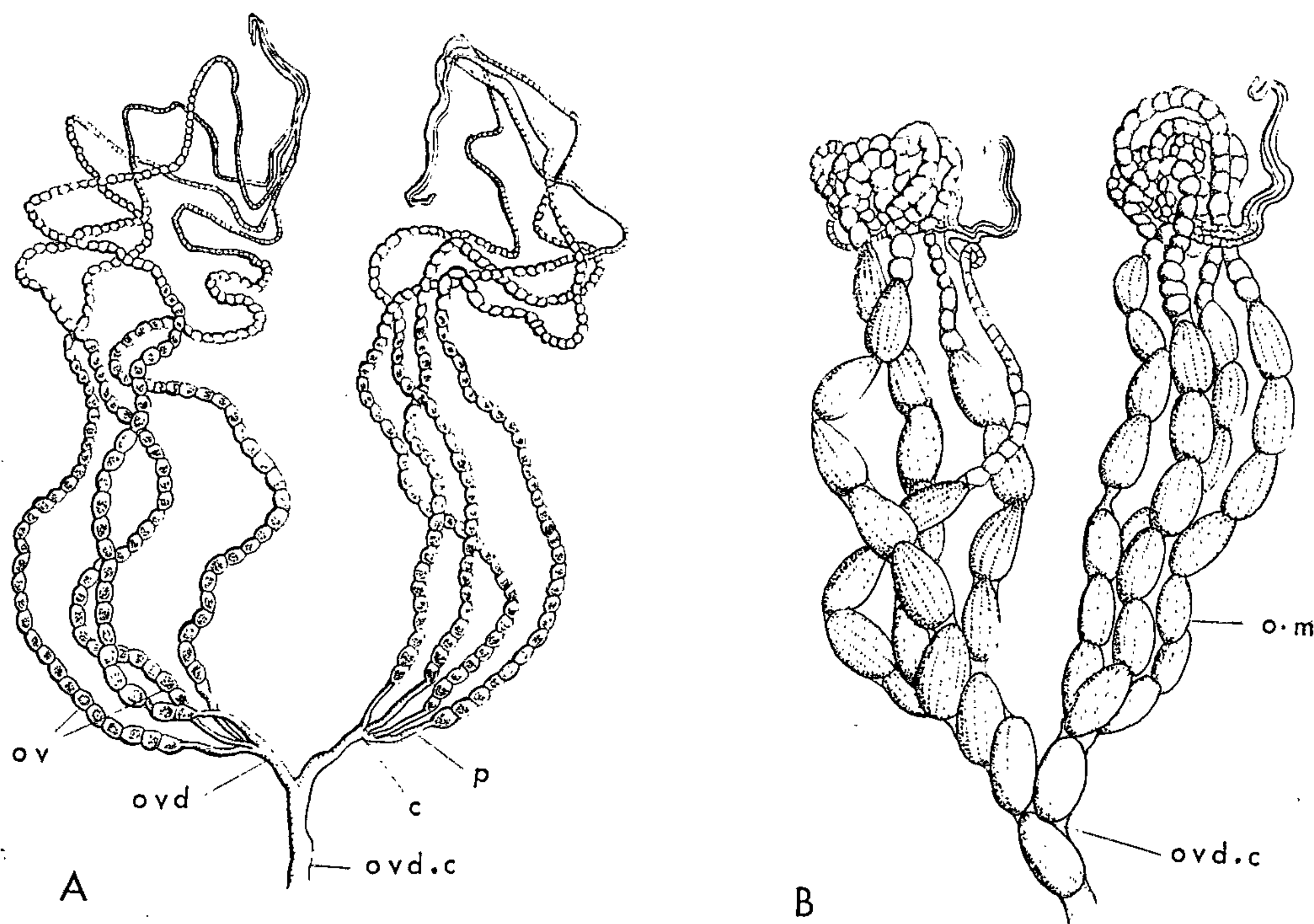


Fig. 1. — *Pieris brassicæ* : Ovaires.
Femelles normales :
A. Femelle à l'émergence ne s'étant pas encore alimentée.
B. Femelle âgée de 6 jours, juste avant ponte.
c, calice; *o. m*, œufs mûrs; *ov*, ovarioles; *ovd*, oviducte; *ovd. c*, oviducte commun; *p*, pédicelle.

l'animal commencera à s'alimenter : après 48 h de vie imaginale, le papillon possède déjà 20 à 30 œufs mûrs à chorion formé; les ovocytes situés immédiatement au-dessus sont en pleine croissance. Dès le 6e jour, un nombre important d'œufs mûrs (50 à 70) encombre les oviductes et la base des ovarioles, et l'on passe sans transition du dernier œuf mûr à des ovocytes de petite taille. L'animal est prêt à pondre (*fig.* 1 B).

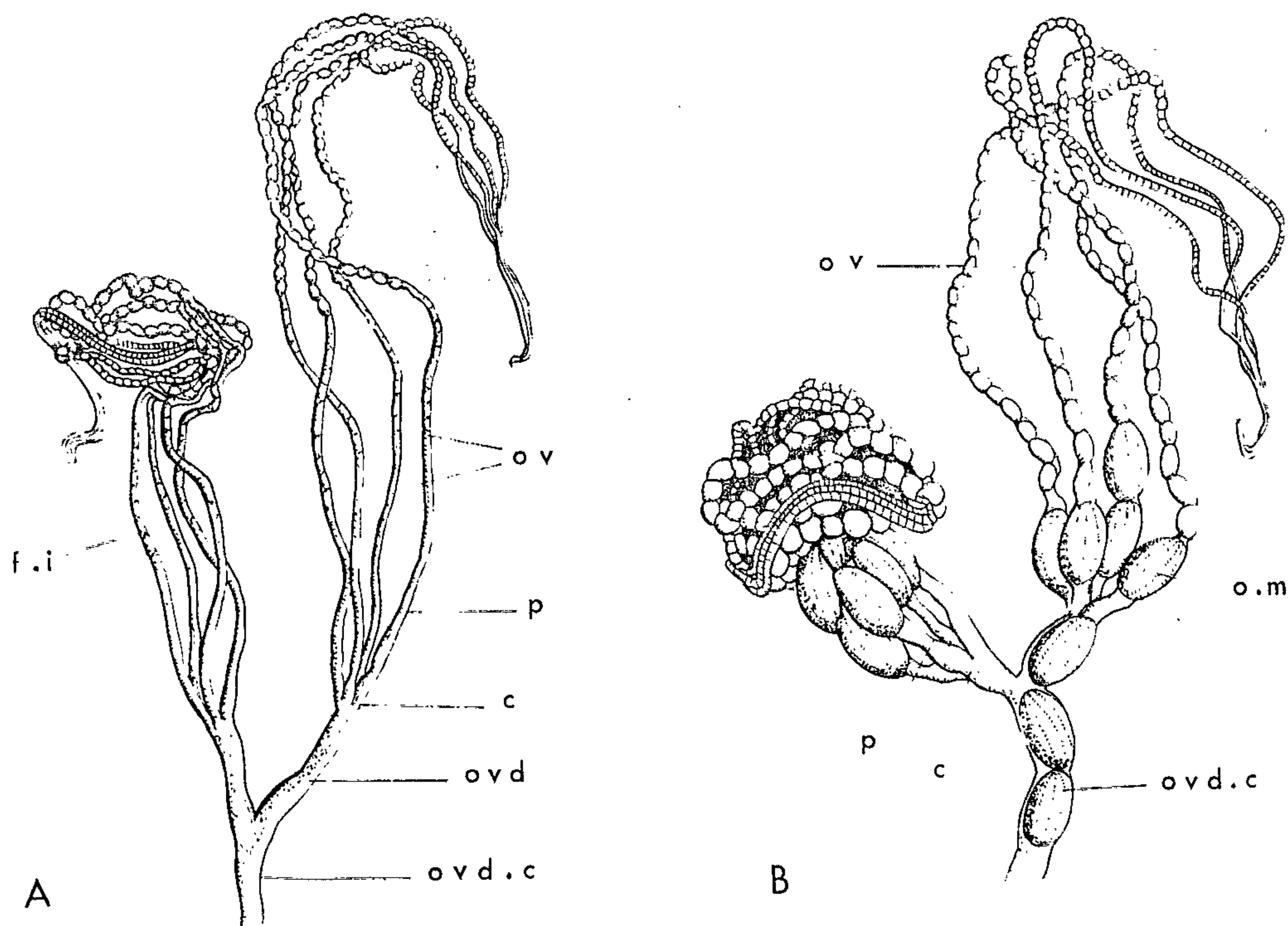


Fig. 2. — *Pieris brassicæ* : Ovaires.

A. Femelle allatectomisée à l'émergence, sacrifiée après 6 jours de vie imaginale.
B. Femelle témoin, âgée de 6 jours.
c, calice; *f. i*, follicules ovariens en involution;
o. m, œufs mûrs; *ov*, ovarioles; *ovd*, oviducte; *ovd. c*, oviducte commun.

De jeunes femelles de *Pieris* ont été privées de leurs *corpora allata* et autopsiées à des âges variés.

L'ablation est effectuée chez des papillons fraîchement éclos (de 1 à 24 h de vie imaginale) et ne s'étant pas encore alimentés. Après anesthésie légère à l'éther, le complexe *corpora cardiaca-corpora allata* est enlevé avec un fragment d'aorte. La pièce opératoire est immédiatement contrôlée par examen microscopique. Dans quelques cas, l'ablation des *corpora allata* a pu être pratiquée seule, et les résultats observés sont alors analogues à ceux obtenus par ablation du complexe rétrocérébral.

Les différentes phases de l'opération (anesthésie, incision, pénétration des pinces), hormis l'ablation, ont été effectuées sur un lot de témoins.

Opérés et témoins sont alors élevés normalement, en présence de mâles et pourvus en nourriture.

Sept femelles allatectomisées ont vécu au-delà de 48 h, respectivement 2 jours et demi, 4 jours et demi, 6, 7, 9, 12 et 18 jours. Ces femelles n'ont

jamais pondu, quelle qu'ait été la durée de leur survie. Régulièrement, la dissection a révélé un ovaire minuscule, pelotonné au milieu d'un abondant corps gras. Les ovarioles sont filiformes, transparents, régressés en deçà de l'état atteint à l'émergence. Les ovocytes les plus proches du calice, ceux qui normalement auraient les premiers atteint la maturité, sont en nette dégénérescence (*fig.* 2 A).

Chez les témoins, comme on peut s'en assurer en comparant les figures 1 B et 2 B, le nombre d'œufs mûrs atteint après 6 jours de vie imaginale est nettement inférieur à la normale; le déroulement de la vitellogenèse est donc perturbé par le choc opératoire, peut-être à la suite d'une perte d'hémolymphe au cours du simulacre d'opération, peut-être à cause d'une certaine paresse à s'alimenter que manifestent témoins et opérés. Quoi qu'il en soit, il n'y a aucune commune mesure entre la réduction du nombre d'œufs mûrs observée chez les témoins et l'absence totale de vitellogenèse, l'involution des follicules, conséquences de l'ablation des *corpora allata*.

L'ablation des *corpora allata* imaginaux n'avait jamais été pratiquée jusqu'à ce jour chez les Lépidoptères. D'autre part, l'allatectomie larvaire de *Pieris* nous avait amenée à des conclusions originales, s'opposant à celles qu'a tirées Bouhniol de son expérimentation sur la chenille de *Bombyx mori*, Lépidoptère qui, lui, ne s'alimente pas à l'état imaginal ([3]). Le développement ovarien de *Pieris brassicæ* répond de façon homogène et constante à une allatectomie, que celle-ci soit effectuée au dernier stade larvaire ou chez l'imago, c'est-à-dire quels que soient l'état physiologique et l'activité métabolique de l'animal. On peut donc être amené, dans le cas de *Pieris*, à concevoir l'ovaire comme un effecteur très sensible à l'hormone issue des *corpora allata*.

(*) Séance du 8 avril 1963.

([1]) A. KARLINSKY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 191.

([2]) B. POSSOMPES, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 2001.

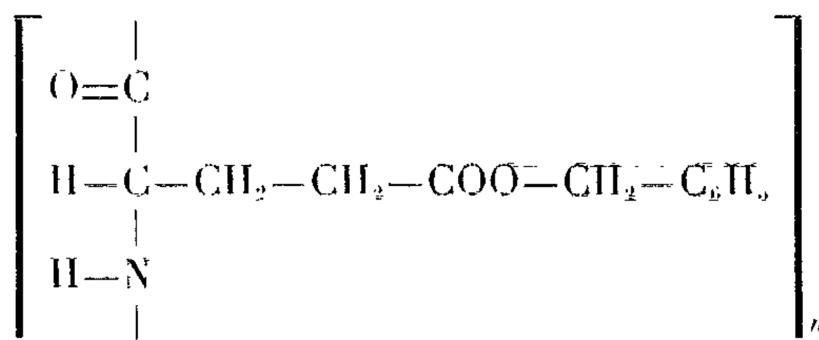
([3]) J.-J. BOUHNIOL, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 388.

(*Laboratoire de Physiologie des Insectes*, 1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris*, 5e.)

BIOPHYSIQUE. — *La structure du poly-L-γ-glutamate de benzyle en solution diluée dans l'acétophénone et la cyclohexanone.* Note (*) de MM. **Pedro Saludjian** et **Vittorio Luzzati**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre, par l'étude de la diffusion centrale des rayons X, mesurée à l'échelle absolue, que la structure du poly-L-γ-glutamate de benzyle, en solution diluée dans l'acétophénone et la cyclohexanone, est celle d'un bâtonnet rigide, dont la masse par unité de longueur est en bien meilleur accord avec la structure en hélice du type 3_{10} qu'avec celle de l'hélice α.

Certains polypeptides de synthèse, dont le poly-L-γ-glutamate de benzyle (PLGB) :

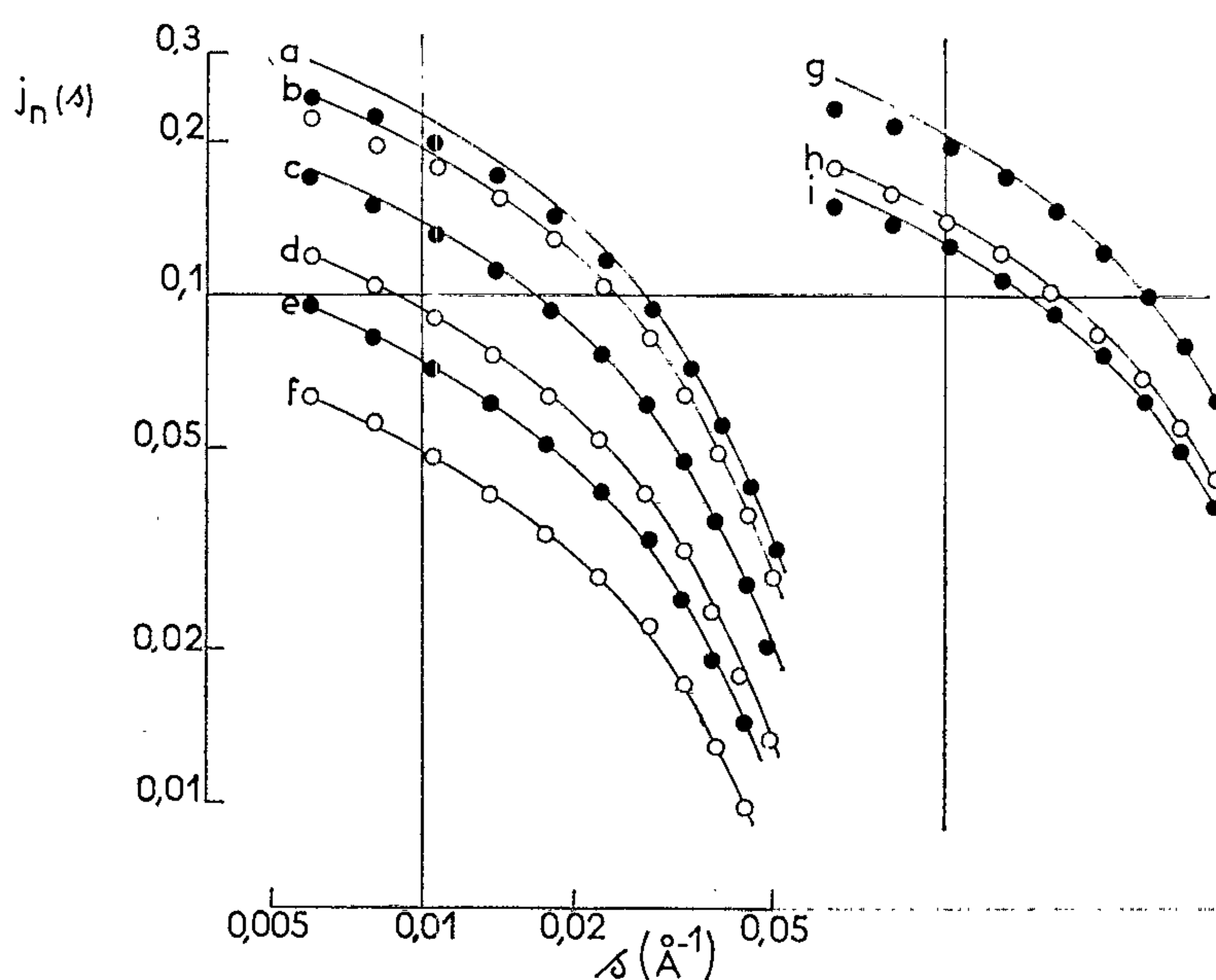


est un des exemples les mieux connus, adoptent, à l'état solide, une configuration en hélice, dont la structure est celle de l'hélice α, proposée par Pauling, Corey et Branson [(1), (2)]. En solution diluée dans des solvants modérément polaires le PLGB se comporte comme un bâtonnet rigide; l'étude de ces solutions par des techniques hydrodynamiques et par diffusion de la lumière a conduit plusieurs auteurs à affirmer que ces bâtonnets ont la structure de l'hélice α (3).

Nous nous sommes intéressés récemment à la structure des polypeptides en solution; nous avons abordé ce problème par les techniques de diffusion centrale des rayons X, mises au point dans notre laboratoire, qui conviennent tout particulièrement à l'étude de particules ayant la forme de bâtonnets (4). Nous avons montré que les molécules de PLGB, en solution diluée dans la diméthylformamide, la pyridine et le métacrésol, ont la forme de bâtonnets, dont la masse par unité de longueur est toutefois notablement plus petite que celle qui correspondrait à l'hélice α (5). La contradiction apparente entre ce résultat et celui d'autres auteurs a pu être levée lorsqu'on a montré qu'il suffit de tenir compte d'une petite flexibilité des bâtonnets pour que l'interprétation des expériences hydrodynamiques (6) et de diffusion de la lumière (5) conduise à des dimensions en excellent accord avec celles déterminées par la diffusion centrale des rayons X.

Nous décrivons ici les résultats obtenus par l'étude de ce même polypeptide, en solution dans l'acétophénone et la cyclohexanone.

Notre étude expérimentale a été effectuée au moyen de la diffusion centrale des rayons X, mesurée à l'échelle absolue. Cette technique a été décrite ailleurs ([4]) : il suffit de résumer brièvement ici le mode opératoire. Le polypeptide a été préparé par M. Spach ([7]) : la masse moléculaire, déterminée par diffusion de la lumière, est voisine de 100 000. Les solutions sont préparées par pesée et sont homogénéisées par agitation. L'expérience de diffraction des rayons X conduit à la détermination d'une courbe $j_n(s)$



Représentation doublement logarithmique des courbes expérimentales. La courbe théorique relative à chaque expérience est tracée en trait continu; les valeurs de A et de R_c sont portées dans le tableau.

qui, dans le cas où le soluté est formé d'un ensemble de bâtonnets rigides, a l'expression théorique ([4]) :

$$j_n(s) = c_e \mu (1 - \rho_0 \psi)^2 \frac{1}{2} \exp(-\pi^2 R_c^2 s^2) K_0(\pi^2 R_c^2 s^2),$$

c_e est la concentration de la solution, mesurée par le rapport entre le nombre d'électrons du soluté et le nombre d'électrons de la solution; μ est la masse par unité de longueur du bâtonnet (électrons par Å); ρ_0 est la densité électronique du solvant (électrons par Å^3); ψ est le volume spécifique (électronique) du soluté dans le solvant (Å^3 par électron), R_c est le rayon de giration, autour de l'axe du bâtonnet, de la différence entre la densité électronique du bâtonnet et celle du solvant, s est le paramètre qui mesure l'angle de diffraction ($s = 2 \sin \theta/\lambda$; 2θ, angle de Bragg; λ, longueur d'onde), $K_0(x)$ est une fonction de Bessel d'argument imaginaire. μ et R_c sont en général les paramètres qu'on cherche à déterminer : les autres termes de l'équation sont connus.

L'interprétation des courbes expérimentales est facilitée par l'emploi d'une représentation doublement logarithmique : on trace une courbe théorique $\{\log[(1/2)\exp(-\pi^2 s^2) K_0(\pi^2 s^2)];\ \log s\}$ qui pourra être amenée à coïncider avec chaque courbe expérimentale $\{\log j_n(s);\ \log s\}$ par un déplacement sans rotations. Le déplacement des abscisses mesure R_c, le déplacement des ordonnées mesure le facteur $A = c_e \mu (1 - \rho_0 \psi)^2$.

Avec chaque système PLGB-solvant nous avons effectué plusieurs expériences, en faisant varier la concentration. Les résultats sont représentés dans la figure. Les valeurs de R_c et de A, relatives à chaque expérience, sont portées dans le tableau. On constate d'une part que l'accord entre courbes expérimentales et théoriques est satisfaisant [voir *fig.* et ([5])] et d'autre part que les valeurs de A sont sensiblement proportionnelles à la concentration (*voir* tableau). Le calcul de μ (*voir* tableau) est effectué en utilisant la valeur moyenne de A/c_e, et en adoptant pour le volume spécifique la valeur $\bar{v} = 0{,}787\ \text{cm}^3.g^{-1}$ ($\psi = 2{,}470\ \text{Å}^3$ par électron), moyenne des valeurs déterminées par l'expérience dans la diméthylformamide, la pyridine et le métacrésol ([5]). Nous avons calculé également la valeur de h, distance entre deux monomères consécutifs, projetée sur l'axe de l'hélice, qui est un paramètre souvent utilisé pour caractériser les structures hélicoïdales : $h = 1{,}5$ Å pour l'hélice α.

Le calcul de μ (et de h) a été effectué avec $\psi = 2{,}470\ \text{Å}^3$ par électron.

Solvant.	Expérience.	ρ_0 (élec. Å^{-3}).	$c_e.10^2$.	R_c (Å).	A.	$\frac{A}{c_e}$.	$\overline{\left(\frac{A}{c_e}\right)}$.	μ (élect. Å^{-1}.)	h (Å).
Acétophénone........	a	0,3288	5,36	4,5	0,1130	2,108	–	–	–
	b	0,3288	4,80	4,5	0,0981	2,044	–	–	–
	c	0,3288	3,32	4,5	0,0701	2,111	–	–	–
	d	0,3288	2,32	4,5	0,0473	2,039	–	–	–
	e	0,3288	1,85	4,5	0,0378	2,043	–	–	–
	f	0,3288	1,08	4,5	0,0250	2,315	2,110	59,8	1,94
Cyclohexanone.......	g	0,3114	3,61	4,7	0,1093	3,028	–	–	–
	h	0,3114	2,41	4,7	0,0739	3,066	–	–	–
	i	0,3114	2,17	4,7	0,0660	3,041	3,045	57,2	2,03
Diméthylformamide...	–	0,3108	–	4,6	–	–	3,225	59,8	1,94
Pyridine............	–	0,3116	–	4,4	–	–	3,190	60,1	1,93
Métacrésol..........	–	0,3317	–	3,5	–	–	1,982	60,7	1,91

On peut comparer, dans le tableau, les valeurs de h relatives aux solutions diluées de PLGB dans les différents solvants que nous avons étudiés jusqu'ici. Les différentes valeurs, en excellent accord entre elles, se situent toutes aux environs de $h = 2$ Å. L'étude des solutions dans l'acétophénone et la cyclohexanone apporte donc une confirmation à la conclusion que nous avons tirée précédemment ([5]), à savoir que le PLGB adopte en solution diluée une configuration en bâtonnet, mais que la masse par unité de longueur est trop petite pour que la structure puisse être celle de l'hélice α.

Nous avons suggéré que la structure du PLGB pourrait être, dans les conditions de nos expériences, celle de l'hélice 3_{10} [8] pour laquelle la valeur de h est 2,0 Å [9].

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) C. H. BAMFORD, A. ELLIOTT et W. E. HANBY dans *Synthetic Polypeptides*, New York, Academic Press, 1956.

(2) L. PAULING, R. B. COREY et H. R. BRANSON, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 37, 1951, p. 205.

(3) P. DOTY, J. H. BRADBURY et A. M. HOLTZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 947; J. T. YANG et P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 761; J. T. YANG, *Ibid.*, 80, 1958, p. 1783.

(4) V. LUZZATI, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 939.

(5) V. LUZZATI, M. CESARI, G. SPACH, F. MASSON et J. M. VINCENT, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 566.

(6) G. SPACH, L. FREUND, M. DAUNE et H. BENOIT (sous presse).

(7) G. SPACH, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1960.

(8) J. DONOHUE, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 39, 1953, p. 470.

(9) Ce travail a bénéficié de l'aide de Olin Mathieson, Chem. Corp., en dehors des subventions françaises.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Les acides-phénols de* Vitis vinifera. Note (*) de M. **Pascal Ribéreau-Gayon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La Note présente décrit les méthodes qui nous ont permis de mettre en évidence plusieurs acides-phénols dans les pellicules de raisins et dans le vin; les concentrations de chacun de ces corps varient dans de larges proportions, de 12 à moins de 0,1 mg dans les pellicules de 1 000 baies de raisins et de 30 à moins de 0,1 mg par litre de vin. Ces acides existent, surtout dans le raisin, en grande partie sous forme de combinaisons dont ils sont libérés par hydrolyse alcaline.

Les acides-phénols naturels groupent un ensemble de dérivés de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique qu'on rencontre couramment dans les tissus végétaux ([1]). Différents auteurs ont signalé certains acides de cette famille dans le raisin et surtout dans le vin [([2]), ([3]), ([4]), ([5])], mais aucune étude d'ensemble n'a été effectuée sur ce sujet.

Nous avons recherché les acides-phénols dans les pellicules de raisins de deux variétés de *V. vinifera* (Cabernet-Sauvignon, variété rouge, et Sémillon, variété blanche) et également dans les vins préparés, à partir des raisins des mêmes variétés.

Les pellicules de raisins sont épuisées à plusieurs reprises par HCl à 1 %; les acides-phénols sont recherchés selon les cas à partir de la solution aqueuse ainsi obtenue (100 ml pour 100 baies) ou directement à partir de 100 ml de vin. Les acides sont extraits par l'éther éthylique avant et après saponification, ce qui permet d'avoir séparément les acides libres et les acides totaux. Après avoir chassé l'éther sous vide, le résidu est repris par l'éthanol et amené à un volume connu (1 ml); les acides-phénols sont séparés par chromatographie sur papier Whatman n° 1 à partir de cette solution alcoolique en mettant en œuvre des quantités comprises entre 1 et 20 µl.

Pour chaque échantillon on effectue trois chromatogrammes dans les conditions suivantes :

Premier chromatogramme : On utilise comme solvant la couche supérieure du mélange toluène 4, acide acétique 1, eau 5 ([6]), avec une durée de développement de 6 h. On sépare ainsi les acides férulique, vanillique, syringique et *p*-coumarique.

Deuxième chromatogramme : On utilise le même solvant avec une durée de développement de 48 h. On sépare ainsi les acides *p*-hydroxybenzoïque, gentisique et caféique.

Troisième chromatogramme : Après développement du premier chromatogramme, mais avant sa révélation, on découpe la tache de départ qui contient les acides gallique, protocatéchique, caféique et éventuellement gentisique et différentes impuretés en particulier des pigments flavoniques. Cette tache de départ est transférée sur un autre papier à chromatographie en utilisant comme solvant l'acide acétique à 2 % qui transfère presque

exclusivement les acides-phénols et laisse sur la ligne de départ la majorité des impuretés [7]. On utilise comme solvant pour la chromatographie la couche supérieure du mélange benzène 6, acide acétique 7, eau 3 [8], avec un développement de 72 h. Dans ce solvant le R_f de l'acide gentisique est 0, 12, l'acide caféique donne deux taches, correspondant aux isomères cis et trans, ayant pour R_f 0,05 et 0,10; ces deux acides ne perturbent donc pas l'identification des acides protocatéchique et gallique (R_f 0,08 et 0,005) que doit permettre ce chromatogramme.

La détection des acides sur les chromatogrammes est faite à l'aide de leur fluorescence en lumière ultraviolette (acides cinnamiques) et après révélation par la *p*-nitraniline diazotée en milieu alcalin [9] qui donne avec les différents acides des colorations caractéristiques. Pour donner aux résultats une expression quantitative nous avons simplement comparé visuellement l'intensité des taches avec celles d'une gamme étalon; sans doute, on pourrait obtenir des résultats plus précis en utilisant une méthode, photométrique [10].

Les résultats obtenus sont rassemblés dans un tableau; aux substances figurant sur ce tableau il faut ajouter l'acide *o*-hydroxybenzoïque qui n'apparaît pas sur les chromatogrammes relatifs à cette expérience mais que nous avons identifié, à très faible concentration, dans d'autres cas, confirmant ainsi un résultat antérieur [3]. Signalons également qu'on observe d'autres corps non identifiés sur les chromatogrammes, en général en faible concentration; l'un d'eux, présent en quantité appréciable uniquement dans les vins, a un R_f de 0,04 dans le toluène, il n'est pas fluorescent et donne avec le révélateur une coloration gris-bleue.

Pris dans leur ensemble ces acides sont quantitativement moins abondants dans les raisins et les vins blancs que dans les raisins et les vins rouges; par conséquent, dans les variétés blanches, non seulement la synthèse des anthocyanes est complètement inhibée mais encore la formation des autres composés phénoliques est fortement diminuée. Si l'on considère les acides individuellement cette diminution est importante dans certains cas (acides *p*-coumarique et syringique), mais dans d'autres il peut y avoir au contraire faible augmentation (acide férulique et gentisique).

D'après Carles et Pech [4], les acides gallique et protocatéchique du vin rouge proviendraient de la dégradation des anthocyanes; cette hypothèse ne permet pas d'expliquer intégralement la formation des acides benzoïques; en effet, d'une part, on retrouve ces deux acides aussi bien dans les vins blancs que dans les vins rouges et, d'autre part, ont a identifié des acides benzoïques ne correspondant pas, par les substituants de leurs noyaux aromatiques, aux anthocyanes et même aux autres flavonoïdes du raisin. D'après Bate-Smith [1], les acides benzoïques naturels proviendraient de la dégradation des acides cinnamiques correspondants, sauf les acides gallique, *o*-hydroxybenzoïque et gentisique qui seraient formés directement à partir des sucres.

Conditions de la chromatographie.	1er chromatogramme : Solvant : toluène. Développement : 6 h.				2e chromatogramme : Solvant : toluène. Développement : 48 h.			3e chromatogramme : Solvant : benzène. Développement : 72 h.	
Numéro des substances	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
R_f	0,40.	0,34.	0,24.	0,10.	0,06.	0,02.	0,003.	0,08.	0,005.
Identification. Acides :	férulique.	vanillique.	syringique.	*p*-couramique.	*p*-hydroxy-benzoïque.	gentisique.	caféique.	protocatéchique.	gallique.
Pellicules de raisin [*résultats en milligrammes rapportés à* 1000 *baies* (*)].									
Cabernet-Sauvignon :									
Acides libres	0	Traces (**)	Traces	Traces	0	0	Traces	0	0
» totaux	**0,2**	**3**	**12**	**12**	**0**	**0**	**6**	**0**	**0,5**
Sémillon :									
Acides libres	0	0	0	0	0	0	0	0	0
» totaux	**0,5**	**0,1**	**Traces**	**0,5**	**0,1**	**0**	**1**	**Traces**	**Traces**
Vins (*résultats en milligrammes par litre*).									
Cabernet-Sauvignon (1959) :									
Acides libres	0	8	8	1	0,5	0	5	5	12
» totaux	**1**	**15**	**30**	**30**	**1**	**0,1**	**15**	**8**	**12**
Sémillon (1962) :									
Acides libres	0,2	0	0	0,5	0,1	0,2	2	Traces	0
» totaux	**1**	**0,2**	**Traces**	**1**	**0,5**	**0,2**	**5**	**0,5**	**Traces**

(*) Poids secs des pellicules de 1000 baies. Cabernet-Sauvignon : 62,7 g; Sémillon : 59,4 g.
Poids de 1000 baies. Cabernet-Sauvignon : 1090 g; Sémillon : 1430 g.

(**) « Traces » signifie présence certaine mais concentration inférieure à 0,1 mg dans les pellicules de 1000 baies de raisins ou dans 1 l de vin.

Quoi qu'il en soit, le mode de formation de ces substances, encore mal élucidé, est probablement complexe. Dans le cas du raisin, la comparaison du taux des différents acides dans les variétés blanches et dans les variétés rouges permet certaines observations; dans un cas les variétés rouges accumulent, par rapport aux variétés blanches, l'acide cinnamique alors que l'acide benzoïque correspondant reste pratiquement constant (acides *p*-coumarique et *p*-hydroxybenzoïque) : dans un autre, c'est l'acide benzoïque qui augmente, l'acide cinnamique correspondant restant constant (acides vanillique et férulique); enfin on n'a pas identifié l'acide cinnamique correspondant à l'acide syringique, c'est-à-dire l'acide sinapique. Pour ces raisons, il doit y avoir une certaine indépendance entre les modes de formation de ces différents acides malgré la similitude des formules.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) E. C. BATE SMITH, *The simple polyphenolic constituents of plants*, in *Wood extratives*, W. E. Hillis, Academic press, 1962.
(2) K. HENNIG et R. BURKHARDT, *Weinberg und Keller*, 5, 1958, p. 542 et 593.
(3) G. GUIMBERTEAU et E. PORTAL, *Ann. falsif. fraudes*, 631-632, 1961, p. 330.
(4) J. CARLES et R. PECH, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2764.
(5) J. MASQUELIER et R. RICCI, 1er Symposium, *Les méthodes d'analyses des aliments*, Bordeaux, 1962.
(6) E. C. BATE-SMITH, *Chem. Ind.*, 1954, p. 1957.
(7) W. J. FEENSTRA, Communication personnelle.
(8) R. K. IBRAHIM et G. H. N. TOWERS, *Arch. Biochem. Biophys.*, 87, 1960, p. 125.
(9) J. SWAIN, *Biochem. J.*, 53, 1952, p. 200.
(10) M. METCHE, F. JACQUIN, Q. H. NGUYEN et E. URION, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1962, p. 1763.

(*Laboratoire d'Œnologie et Chimie agricole, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la gomme de « Gomme-Gutte »*. Note (*) de M[lle] **Madeleine Pinkas** et M[me] **Lucienne Bézanger-Beauquesne**, présentée par M. René Souèges.

Dans des essais préliminaires, les auteurs ont établi que la gomme de l'oléogommorésine connue sous le nom de « Gomme-Gutte » contient un acide uronique, du galactose, de l'arabinose et du rhamnose.

La Gomme-Gutte est l'oléogommorésine extraite par incision du *Garcinia Hanburyi* (Clusiacées), arbre originaire de l'Asie tropicale (Inde, Indochine). L'exsudat liquide, jaune, est réparti dans des entre-nœuds de Bambou où il se solidifie. Par chauffage, le Bambou éclate, livrant la Gomme-Gutte en canons. C'est cette forme commerciale qui a constitué notre matière première.

L'oléorésine, qui représente plus de 75 % de la drogue, est, à notre connaissance, la seule fraction étudiée jusqu'ici, en raison de son activité purgative. On l'élimine à chaud par extraction à l'éther, puis à l'acétone, dans un appareil à extraction continue. Ainsi privée de la fraction résineuse, la gomme est alors purifiée par dissolution dans la quantité minimale d'eau et précipitation par l'alcool absolu. Ces opérations successives sont renouvelées une fois. Le produit obtenu se présente sous l'aspect d'une poudre beige clair, dans laquelle un noyau uronique peut être décelé par la réaction de Tollens au naphtorésorcinol.

La recherche d'un acide volatil se montre pratiquement négative, de même que celle des groupements OCH_3 par la semi-microméthode de Zeisel. La gomme anhydre fournit à peu près 4 % de cendres.

L'hydrolyse acide réalisée par l'acide sulfurique à 4 % (poids/volume), au bain-marie bouillant pendant 20 h, provoque une libération progressive de réducteur et une variation concomitante de la déviation polarimétrique. L'hydrolysat neutralisé est soumis à la chromatographie sur papier en présence de témoins, au moyen du solvant de Partridge : acide acétique, butanol, eau (1/4/5). La révélation est faite par pulvérisation d'une solution alcoolique d'oxalate d'aniline. On peut ainsi acquérir d'utiles indications sur la nature des constituants libérés et leur vitesse d'apparition. Les taches observés correspondent respectivement à un acide uronique, du galactose, de l'arabinose, du rhamnose. Dans chaque cas, glucide présumé isolé de chromatogrammes par élution et glucide authentique donnent après mélange un spot unique, confirmant les résultats précédents.

Des dosages effectués par les méthodes classiques ont montré qu'il existe dans la gomme de Gomme-Gutte environ 9 % d'acide uronique,

47 % de pentose et 1 % de méthylpentose, disproportion qui se manifeste nettement dans l'intensité des spots.

Les oses isolés ont été identifiés par l'obtention de dérivés caractéristiques : phénylosazone pour le galactose et l'arabinose, paranitrophénylosazone pour le rhamnose.

D'autres recherches sont en cours, notamment en ce qui concerne la nature exacte de l'acide uronique et la teneur en galactose.

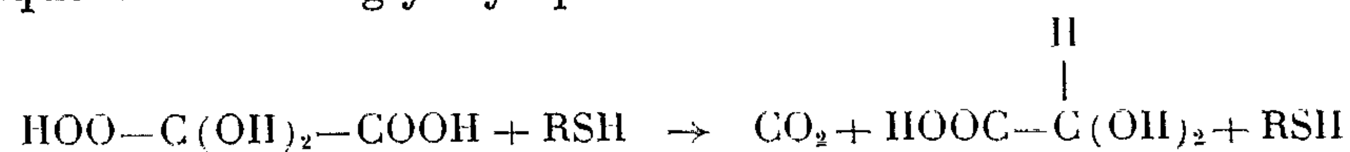
(*) Séance du 29 avril 1963.

(Laboratoires de Pharmacie galénique et de Matière médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les mécanismes de la décarboxylation de l'acide mésoxalique par les composés sulfhydrylés.* Note (*) de M. **Pierre Gadal**, présentée par M. Raoul Combes.

La décarboxylation de l'acide mésoxalique par le glutathion et l'acide thiomalique peut être assimilée à un phénomène catalytique. Dans le cas de la cystéine et de la cystéamine le processus s'avère plus complexe; pour la cystéine, il peut être schématisé comme suit : cystéine + acide mésoxalique → acide thiazolidine-2.2.4 tricarboxylique → acide thiazolidine-2.4 dicarboxylique + anhydride carbonique.

En 1955, Brunel-Capelle ([1]) mit en évidence une propriété nouvelle de la fonction thiol : celle de catalyseur de décarboxylation de l'acide mésoxalique avec formation de quantités stœchiométriques d'anhydride carbonique et d'acide glyoxylique :



$$\mathrm{HOO{-}C(OH)_2{-}COOH + RSH \rightarrow CO_2 + HOOC{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{}{C}}(OH)_2 + RSH}$$

Dans cette Note, je me propose d'envisager les mécanismes de la décarboxylation par le glutathion, l'acide thiomalique, la cystéine et la cystéamine et de montrer que, pour certains composés thiols comme la cystéine, le processus ne se limite pas à un phénomène catalytique.

L'activité décarboxylante a été déterminée en mesurant le volume de CO_2 dégagé en une heure, à 38°, au pH optimal du thiol étudié, la concentration en mésoxalate de sodium étant égale à M/7,5 et celle des thiols à M/100. L'acide glyoxylique a été dosé par la méthode de Fosse modifiée par Durand ([2]) et les groupements —SH titrés par ampérométrie au nitrate d'argent. Les résultats expérimentaux rapportés à 2 ml du mélange renfermant initialement 266,6 μM de mésoxalate et 20 μM de thiol sont consignés dans le tableau I.

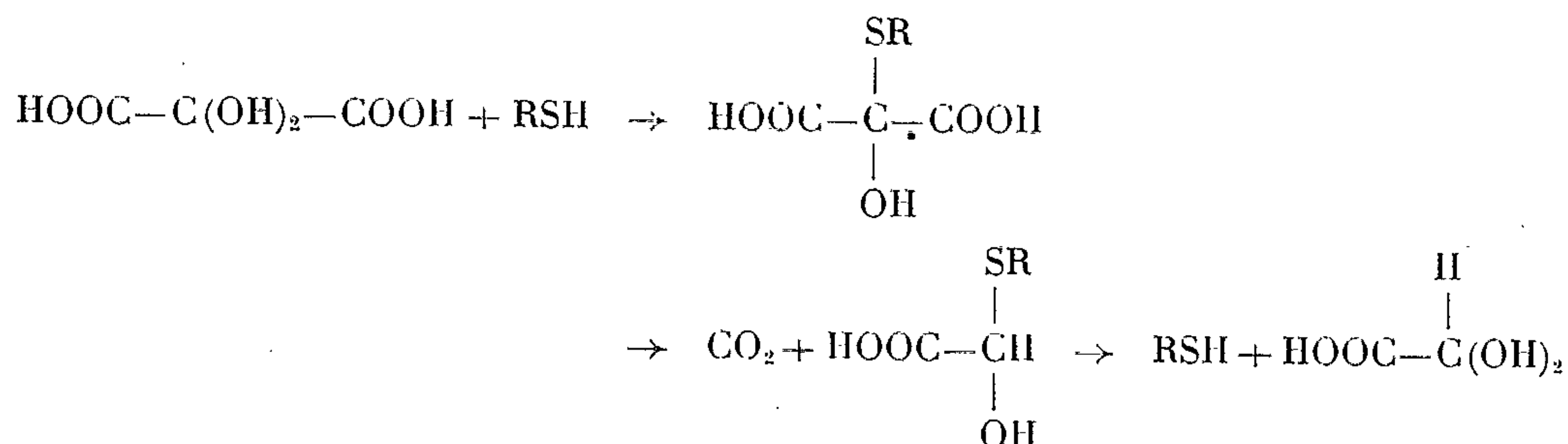
Tableau I.

Composé.	pH optimal.	CO_2 dégagé. I.	Acide glyoxylique dosé. II.	Acide glyoxylique disparu. I-II.	Thiol restant.	Thiol disparu.
Glutathion.............	2,2	4,7	4,5	–	19	1
Acide thiomalique.......	2,2	1,3	1,2	–	18,8	1,2
Cystéamine (*)..........	2,5	4,4	0,6	3,8	12	8
Cystéine (*)...........	2,5	11,1	0,9	10,2	6,8	13,2

(*) La faible quantité d'acide glyoxylique dosé provient de l'hydrazinolyse de la thiazolidine formée lors du dosage de l'acide glyoxylique.

Le glutathion et l'acide thiomalique conduisent à la formation de quantités stœchiométriques d'acide glyoxylique et de CO_2; comme, d'autre part, la quantité de thiol disparue est faible, ces composés méritent le

nom de catalyseurs de décarboxylation. Le mécanisme de la réaction comprendrait la formation de la semi-mercaptone mésoxalique dont la décarboxylation libérerait le semi-mercaptal glyoxylique instable.



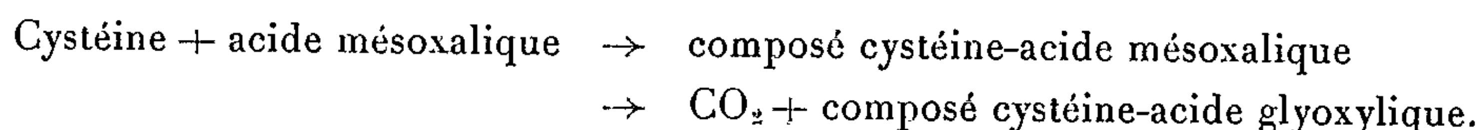
Par contre, dans le cas de la cystéine et de la cystéamine, les résultats du tableau I font apparaître :

— une disparition simultanée de l'acide glyoxylique et du thiol due à la grande affinité de cet acide pour la cystéine et la cystéamine;

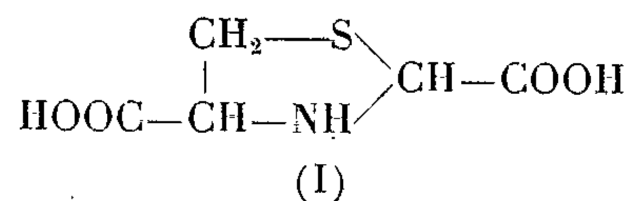
— une quantité de composé thiol masquée au dosage supérieure au déficit en acide glyoxylique.

Ce résultat s'explique si l'on envisage la combinaison des dérivés —SH avec l'acide mésoxalique : l'expérience ci-après en apporte une confirmation. Si l'on porte à 38°, à pH 8,9, une solution renfermant 10 mM/l de mésoxalate et de cystéine ou de cystéamine, au bout d'une heure la totalité des RSH a réagi avec le mésoxalate.

Ces deux résultats amènent à penser que la décarboxylation du céto-acide par la cystéine, par exemple, s'effectue suivant les réactions :

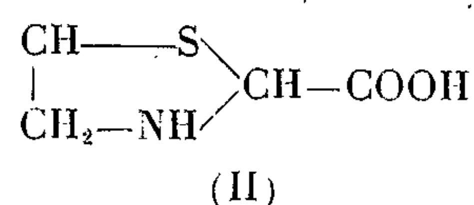


Les composés d'addition de l'acide glyoxylique avec la cystéine et la cystéamine ont été obtenus cristallisés ([3]); leurs propriétés (spectre infrarouge, courbe de titrage) permettent de les identifier respectivement à l'acide thiazolidine-2.4 dicarboxylique (I) et à l'acide thiazolidine-4 carboxylique (II)



(I)

N : théorie, 7,91; trouvé, 7,84.

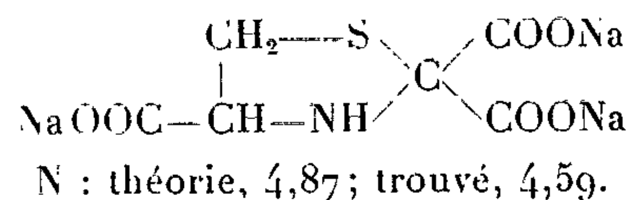


(II)

N : théorie, 10,52; trouvé, 10,60.

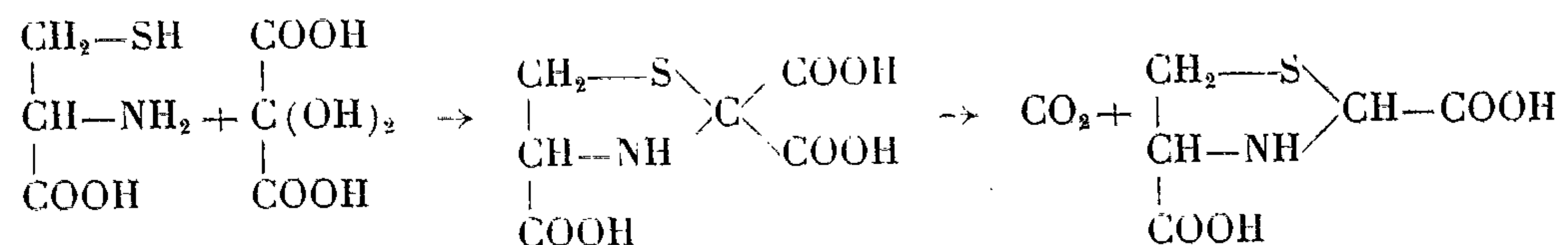
J'ai également isolé le composé d'addition entre la cystéine et le mésoxalate : on met en contact 1/100 de mole de chaque constituant dans 15 ml d'eau, on amène à pH 11 par 9 ml de soude N et l'on abandonne 4 h à 38°. On précipite le dérivé par 50 ml de méthanol et on le

recristallise de l'eau par addition de 3 vol de méthanol. Il s'agit du sel de sodium de l'acide thiazolidine-2.2'.4 tricarboxylique.



N : théorie, 4,87; trouvé, 4,59.

Pour une valeur du pH inférieure à 3 cet acide se décarboxyle spontanément pour donner l'acide thiazolidine-2.4 dicarboxylique (identifié par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet). En milieu acide, la libération par la cystéine d'anhydride carbonique à partir de l'acide mésoxalique s'effectue donc suivant le processus :



(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) G. BRUNEL-CAPELLE, *Thèse Doctorat Sciences Naturelles*, Paris, 1955.

(2) G. DURAND, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Toulouse, 1961.

(3) P. GADAL et J.-L. SERIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1341.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

ENZYMOLOGIE. — *Mise en évidence de la formation d'un précurseur enzymatique non actif de la β-galactosidase, dans la synthèse induite* in vitro *par une fraction subcellulaire d'*Escherichia coli (1). Note de M. **Bention Nisman**, Mlle **Josette Demailly**, MM. **Alexandre Yapo** et **Jean Pelmont**, présentée par M. Pierre Lépine.

L'induction *in vitro* d'une fraction subcellulaire d'*E. coli* (P 1) au moyen d'un inducteur convenable permet la synthèse de la β-galactosidase active. Le chloramphénicol ou la puromycine, ajoutés en cours d'incubation, bloquent toute nouvelle synthèse de protéines mais n'empêchent pas une montée ultérieure de la β-galactosidase mesurable, traduisant la transformation d'une protéine en enzyme active.

La lyse des protoplastes provenant de souches d'*E. coli* constitutives pour la β-galactosidase ($i^- z^+$) permet d'obtenir, selon une méthode déjà décrite (2), une fraction P 1 capable de synthétiser *in vitro* cette enzyme sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un inducteur. Inversement si la souche utilisée est inductible pour l'enzyme ($i^+ z^+$), cette synthèse n'apparaît qu'en présence d'un inducteur. Dans ce dernier cas la cinétique de la formation de l'enzyme présente le caractère suivant : la synthèse ne démarre que très lentement au cours d'une période initiale assimilable à une phase de latence, avant de s'accélérer rapidement en fonction du temps. En contraste l'incorporation des acides aminés, suivie par la méthionine-^{14}C, croît linéairement avec le temps (3).

L'opposition de la cinétique d'apparition de l'activité enzymatique avec la synthèse globale des protéines nous a paru révéler un phénomène, dont l'explication la plus simple serait la formation préliminaire d'un précurseur inactif, qui se transformerait ensuite en β-galactosidase active. Deux séries d'expériences ont donc été réalisées : la première, qui fait seule l'objet de cette Note, examine l'activité enzymatique après blocage de la synthèse globale des protéines par le chloramphénicol ou la puromycine; la deuxième, effectuée en collaboration avec P. Feigelson, concerne la mise en évidence immunologique du précurseur (4).

Préparation de la fraction P 1. — Les protoplastes de *E. coli*, ainsi que la fraction P 1 (souche K 12 Ps F Lac$^+$, $i^+ y^+ z^+$] sont préparés suivant les conditions déjà décrites (2).

Nature de l'inducteur. — Parmi les cinq inducteurs suivants : isopropyl-β-D-thiogalactoside (IPTG), thiométhyl-β-D-galactoside (TMG), thiophényl-β-D-galactoside (TPG), lactose et melibiose, seuls les deux premiers ont donné des résultats satisfaisants (tableau I).

Cinétique de la synthèse enzymatique. — L'incubation pendant des temps variables du mélange réactionnel complet permet une synthèse de β-galactosidase ayant toujours la cinétique indiquée. L'addition initiale d'une dose suffisante de chloramphénicol ou de puromycine supprime complète-

TABLEAU I.

Effet des inducteurs sur la synthèse induite.
Unités d'enzyme formées par milligramme de protéines de P 1.

Inducteurs et concentration finale.		Temps d'incubation (mn). 60.	120.	180.
IPTG.	3.10^{-4} M	99	280	326
	6.10^{-4} M	98	411	700
TMG :	10^{-3} M	43	190	380
TPG :	10^{-3} M	0	0	0
Lactose :	10^{-3} M	0	7	14
Melibiose :	10^{-3} M	0	0	0

Conditions expérimentales comme dans la figure 1.

TABLEAU II.

Distribution de la β-galactosidase induite (unités par milligramme de protéines).

Fraction.	45 mn d'incubation. Sans post-incubation.	Avec post-incubation.	90 mn d'incubation. Sans post-incubation.	Avec post-incubation.
P 1 total	36	68	280	520
Membranes	35	50	275	430
Surnageant	10	15	35	68

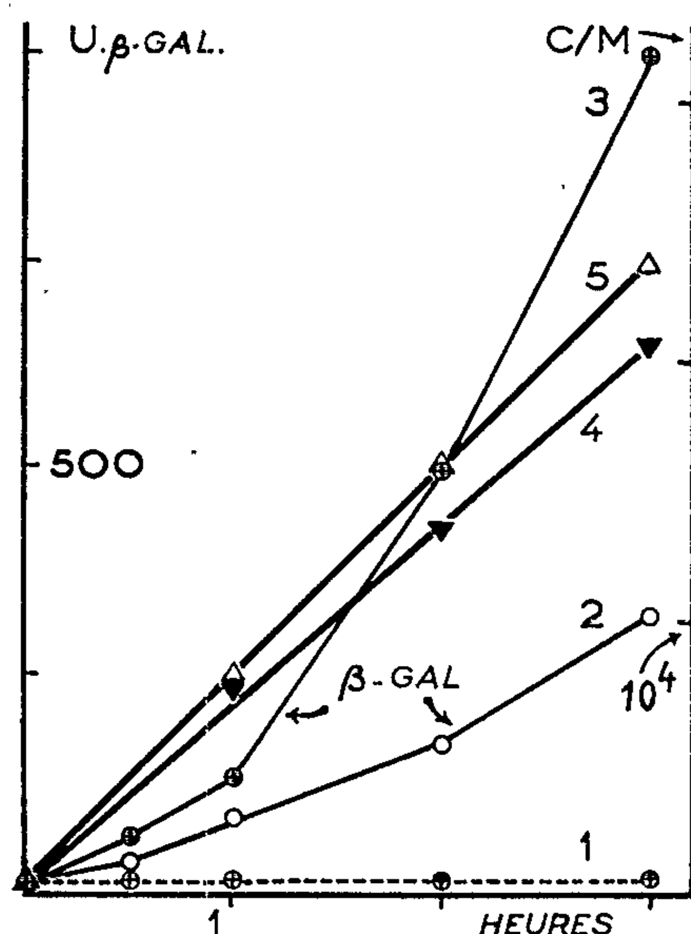
Mélange d'incubation comme pour la figure 1. Au moment du prélèvement les aliquots sont traités par la DNase et la RNase (25 μg/ml chacune) à 4°C pendant 15 mn puis centrifugés 15 mn à 15 000 g. Le surnageant et le sédiment (repris dans un volume équivalent de tampon phosphate M/4, β-mercaptoéthanol M/10, pH 7,15) sont dosés pour la β-galactosidase. Post-incubation : les aliquots ont été incubés 12 h à 37°C après addition du chloramphénicol.

ment l'incorporation des acides aminés [(5), (6)] et l'apparition de l'enzyme. En ajoutant un de ces antibiotiques en cours d'incubation, on bloque aussitôt toute nouvelle incorporation des acides aminés dans les protéines. Il n'en est pas de même pour la synthèse de l'enzyme : l'activité enzymatique continue de croître après l'addition de l'antibiotique, bien qu'à une vitesse moindre, et peut s'élever à des valeurs atteignant deux ou trois fois celle qu'elle avait au moment du blocage (*figure*).

Localisation de la synthèse. — La centrifugation pendant 15 mn à 15 000 g du mélange d'incubation permet de séparer un sédiment contenant tous les fragments de membranes de la bactérie. Le tableau II montre que c'est dans cette portion que se tient, non seulement l'essentiel de la synthèse de l'enzyme mais l'augmentation d'activité après addition de l'antibiotique.

Discussion. — Plusieurs faits semblent exclure un rôle possible joué par des contaminations de bactéries ou de protoplastes : 1° le melibiose n'induit pas le système *in vitro*; 2° l'actinomycine D (30 μg/ml) supprime totalement la synthèse induite de l'enzyme par la frcation P 1 (3).

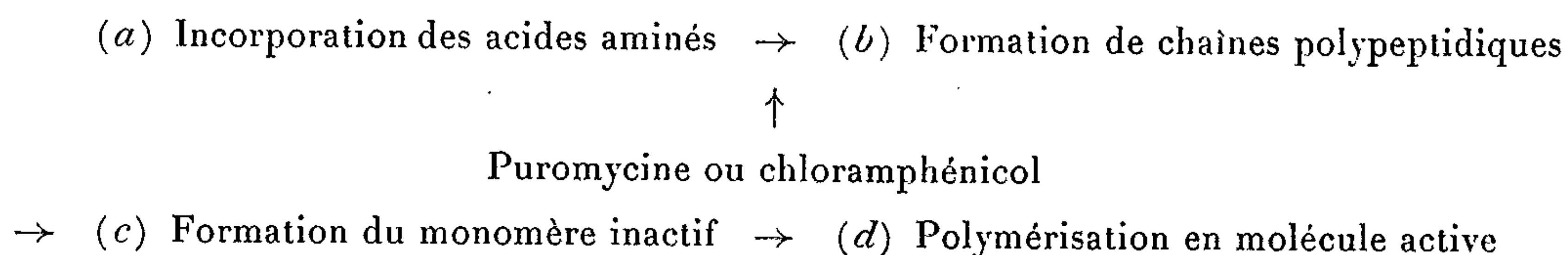
La sédimentation de la β-galactosidase isolée à partir du mélange d'incubation dans un gradient de saccharose montre que l'enzyme formée possède la même masse moléculaire que l'enzyme produite par les bactéries ou les protoplastes ([7]). Des travaux récents ([8]) ont montré que la molécule de β-galactosidase est constituée par un polymère de sous-unités inactives



Synthèse de la β-galactosidase : A 37°C : (1) addition initiale de 1 mg/ml de chloramphénicol; (2) le système est incubé pendant les temps indiqués et dosé aussitôt pour l'enzyme après addition de 1 mg/ml de chloramphénicol; (3) comme (2), mais les aliquots sont de nouveau incubés 4 h à 37°C en présence du chloramphénicol ou de puromycine 5.10^{-3} M; (4) incorporation de méthionine —^{14}C; (5) comme (4) mais les aliquots ont été incubés 4 h à 37°C après addition du chloramphénicol ou de puromycine 5.10^{-3} M.

Mélange de réaction : Tris pH 7,3, 100 μM; IPTG, 0,3 μM; phosphoénol-pyruvate, 10 μM; pyruvate-kinase (Sigma), 2 μg; ATP, GTP, UTP, CTP, 0,05 μM chacun; Mn^{++}, 3 μM; Mg^{++}, 8 μM; acides aminés, au total 10,6 μM (mélange en proportions représentant la composition de la β-galactosidase); méthionine-^{14}C, 0,5 μC; fraction P 1 équivalant à 100 μg de protéines (pour un volume total de 1 ml). Mesure de l'incorporation et dosage de l'enzyme selon (2).

par elles-même. Les résultats obtenus rendent donc très probable la séquence des réactions suivantes :



D'après les résultats antérieurs concernant : 1° l'étude de l'inhibition par l'actinomycine D des synthèses effectuées par le système acellulaire ([3]); 2° la taille moléculaire relativement faible du RNA messager supposé codant une protéine de masse moléculaire aussi élevée que celle de la

β-galactosidase (⁹), il serait séduisant de penser que le codage par le RNA formé au cours de l'induction ne concerne que des chaînes polypeptidiques assez réduites; des condensations de chaînes et une polymérisation finale aboutissent à des molécules actives dans les fragments de membrane.

(¹) Ce travail a bénéficié des subventions : Biologie moléculaire (convention 61-FR-117), U. S. Department of Health, Education and Welfare (R-G 8764-02), U. S. A. F., E. O. A. R. 62-50 et Département de Biologie C. E. A. (Saclay).

(²) B. Nisman, H. Fukuhara, J. Demailly et C. Genin, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 704.

(³) B. Nisman, J. Pelmont, J. Demailly et A. Yapo, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 523.

(⁴) P. Feigelson, B. Nisman, J. Pelmont et J. Demailly (sous presse).

(⁵) M. B. Yarmolinsky et G. de la Haba, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 45, 1959, p. 1721.

(⁶) D. Nathans et F. Lipmann, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 47, 1961, p. 497.

(⁷) J. Pelmont et B. Nisman (sous presse).

(⁸) D. Perrin et M. Cohn, Communication personnelle.

(⁹) J. Pelmont, A. Yapo, J. Demailly et B. Nisman, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 801.

(Laboratoire d'Enzymologie microbienne, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

PARASITOLOGIE. — *Complément à la connaissance du cycle évolutif de* Bothriocephalus claviceps (*Goeze,* 1782), *cestode de* Anguilla anguilla *L.* Note (*) de Mlle **Léocadia Jarecka**, présentée par M. René Fabre.

Parmi les cycles évolutifs connus des cestodes *Pseudophyllideæ*, beaucoup passent par deux hôtes intermédiaires successifs, un crustacé, puis un vertébré. Concernant plus particulièrement les cestodes du genre *Bothriocephalus*, le problème qui se pose est de savoir si, dans leur cycle, existe un ou deux hôtes intermédiaires obligatoires.

En effet, à notre connaissance du moins, trois publications seulement font état de recherches sur les cycles de ces cestodes : Essex (1928, *Bothriocephalus cuspidatus* Cooper, 1917) [1]; Markowski (1935, *Bothriocephalus scorpii* Müller, 1776) [2]; Thomas (1937, *Bothriocephalus rarus* Thomas, 1937) [3]. Les seules conclusions valables, à notre avis, sont celles du dernier de ces auteurs, qui a démontré expérimentalement qu'il n'y avait pas de deuxième hôte intermédiaire obligatoire dans le cycle de *Bothriocephalus rarus*.

En ce qui nous concerne, poursuivant un travail antérieur [4], nous complétons la connaissance du cycle de *Bothriocephalus claviceps*, cycle connu jusqu'alors dans sa première partie seulement.

Notre expérimentation. — Nous avons trouvé les cestodes adultes dans l'intestin d'*Anguilla anguilla* L. adultes, pêchées sur les bords de la Loire, au mois de juin, entre Nantes et Saint-Nazaire. Les cestodes adultes, vivants, obtenus par dissection des intestins et placés dans de l'eau douce, ont émis spontanément leurs œufs, sans qu'il ait été nécessaire de dilacérer les anneaux mûrs. Les œufs, comme nous l'avons décrit antérieurement, laissés dans de l'eau douce, ont libéré leurs coracidium. Ceux-ci, mis en présence du premier hôte, *Macrocyclops albidus*, ont été ingérés par ce dernier et, dans la cavité générale de celui-ci, ont donné naissance aux larves procercoïdes. Les copépodes infestés ont été mis à leur tour en présence de jeunes anguilles.

Celles que nous avons utilisées pour cette expérimentation ont été pêchées également sur les bords de la Loire, au printemps. Mais il s'agissait ici de formes très jeunes, ou « civelles ». Ces civelles furent maintenues pendant trois mois environ en aquarium, au laboratoire, avant le contact. Un certain délai est, en effet, indispensable à leur préparation aux conditions de l'expérimentation. Une tentative d'infestation dès la capture se heurte en effet à leur refus de toute nourriture. Le délai leur permet de s'habituer à leurs nouvelles conditions de vie, à se nourrir notamment en captivité (viande très finement hachée et larves de moustiques). Cette mise en observation nous a permis, en outre, d'être certain qu'elles

n'étaient pas spontanément infestées. Des lots témoins ont d'ailleurs été constitués. A la fin de cette période, les civelles avaient évolué en jeunes anguilles (taille de 10 à 12 cm et pigmentation). Des lots furent examinés trois jours après la mise en présence des *Macrocyclops* parasités, puis respectivement une, deux, trois semaines, un mois et deux mois plus tard.

1° 12 jours après la mise en présence des coracidium, les *Macrocyclops albidus* sont parasités à 100 %. Beaucoup présentent des infestations massives (de 5 à 25 procercoïdes dans chacun, ce qui confirme que ce copépode constitue un authentique hôte intermédiaire de *Bothriocephalus claviceps*). Après ce délai, les procercoïdes sont à maturité suffisante pour permettre l'infestation de l'hôte définitif. Leur taille a augmenté et certains possèdent déjà une morphologie de la partie antérieure annonçant les futures bothridies.

2° Trois jours après la mise en présence des copépodes infestés, nous avons retrouvé dans l'intestin des jeunes anguilles de 10 à 15 larves ayant perdu leur cercomère, mais ayant subi une augmentation de taille et ayant commencé à développer leurs bothridies.

3° Une semaine plus tard, on peut observer la poursuite de la croissance et un début de strobilisation, mais ce début de développement n'est visible que chez une à trois des larves ingérées, l'évolution des autres semblant arrêtée.

4° Après un mois, quatre jeunes anguilles ont révélé chacune la présence dans leur intestin de seulement deux cestodes segmentés, mais sans œufs encore dans l'utérus.

5° Après deux mois, six jeunes anguilles ont montré chacune également la présence de deux cestodes, mais à maturité, c'est-à-dire avec des œufs.

Conclusions. — Notre expérimentation nous permet donc de conclure qu'il n'y a pas de deuxième hôte intermédiaire obligatoire dans le cycle évolutif de *Bothriocephalus claviceps*. Les larves qui se développent dans la cavité générale de *Macrocyclops albidus* sont capables d'infester directement l'anguille et de donner dans son intestin la forme adulte du cestode.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) E. H. Essex, *Trans. Amer. Microsc. Soc.*, 47, 1928, p. 248.

(2) S. Marskowski, *Bull. Internat. Acad. Polon. Sc. et Lett.*, série B, Sc. Nat. (II), 1935, p. 1.

(3) L. J. Thomas, *J. Parasit.*, 23, 1937, p. 133.

(4) L. Jarecka, *Acta Parasit. Polon.*, 7, 1959, p. 527.

(*Laboratoire de Parasitologie et Zoologie appliquée de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Rennes.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Recherches sur l'équipement enzymatique des* Sporocytophaga myxococcoides. Note (*) de Mme **Madeleine Charpentier**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Par leur activité enzymatique, les *Sporocytophaga myxococcoides* dégradent la cellulose insoluble en oses simples. Nous avons pu démontrer, par l'action de ces mêmes enzymes sur le cellobiose, la synthèse des premiers éléments du mucus caractéristique de ces bactéries.

Parmi les bactéries aérobies du sol, les *Sporocytophaga myxococcoides* représentent l'une des espèces cellulolytiques les plus actives, capable de dégrader la cellulose naturelle insoluble, par leur équipement enzymatique. Les cellulases, rattachées au grand groupe des β-1.4-glucosidases, assument cette dégradation et peuvent donc agir sur les molécules les plus complexes, et aussi les plus élémentaires, et plus particulièrement sur le cellobiose, avant-dernier ose de la chaîne de dégradation de la cellulose.

A partir de ce cellobiose, nous avons pu souligner l'importance des réactions d'hydrolyse et de transfert réalisées par les enzymes des *Sporocytophaga* du sol.

Techniques utilisées. — 1° *Isolement du complexe enzymatique.* — On utilise une culture de *Sporocytophaga* de 10 jours, culture réalisée en milieu minéral liquide, auquel on ajoute du coton cardé comme seule source carbonée. Après la séparation du substrat insoluble restant, on soumet cette culture à un broyage cellulaire aux ultrasons.

2° L'extraction du complexe enzymatique se fait en deux temps :

— D'abord une solubilisation complète des protéines selon la méthode de Morton [1] par le butanol en pH 8, qui permet la libération des protéines liées aux lipides. Après ultracentrifugation (30 mn à 20 000 g) on recueille la phase aqueuse contenant les protéines.

— Partant de cette phase aqueuse amenée à pH 5,5, on isole le complexe enzymatique par précipitation acétonique à — 15° (70 % du volume à traiter). Le précipité obtenu est centrifugé et conservé en glacière après dessiccation sous vide.

3° L'activité hydrolysante, ou activité cellobiasique de la fraction enzymatique ainsi obtenue, est contrôlée en faisant agir l'extrait précédent sur une solution de cellobiose à 0,1 % en pH 5,5 à 37°.

On dose le glucose résultant, après 30 mn de contact, par la méthode enzymatique au glucostat (glucose-oxydase).

4° L'activité transférante de ce même extrait est mise en évidence sur une solution de cellobiose à 5 % en pH 5,5 à 37°.

Les sucres formés par hydrolyse et par transfert sont identifiés par chromatographie (butanol-pyridine-eau, 6-4-3). La révélation par le réactif dinitrosalicylique [2] permettant le contrôle de la formation des sucres

réducteurs, et celle par le réactif de Schwimmer-Bevenue [3] (aniline, diphénylamine phosphorique), permettant d'identifier les liaisons 1-2, 1-3, 1-4, 1-6, des oligosides formés.

RÉSULTATS. — Le cellobiose et le glucose sont les oses les plus élémentaires résultant de la dépolymérisation complète de la cellulose naturelle insoluble. Le cellobiose, formé de 2 mol. de glucose liées en 1-4, peut, par l'action de l'enzyme des *Sporocytophaga* soit être hydrolysé en deux molécules de glucose, soit servir de support à des réactions de synthèse par le mécanisme de transfert.

Il faut souligner la spécificité de l'action hydrolysante de cette enzyme, spécificité liée à la structure de l'aglucone du glucoside hydrolysable. La cellobiase de *Sporocytophaga* n'hydrolyse que les holosides dont l'aglucone est formée par le cellobiose, et ce caractère la différencie des glucosidases de nombreux champignons cellulolytiques [*Stachybotrys* [4], *Myrothecium* [5]], qui hydrolysent plus spécifiquement les hétérosides, arylglucosides, du type salicine.

L'action transférante de la cellobiase met en évidence son pouvoir de synthétiser des oligosides du type cellotriose, où le résidu glucosyl transféré se rattache en position 4 comme pour le cellobiose, mais aussi d'autres oligosides, trisaccharides, dans lesquels le résidu glucosyl transféré prend une position différente en 6 ou en 3.

En plus de cette formation d'oligosides supérieurs du cellobiose, il faut noter la formation de bioses résultant de la recombinaison de molécules de glucose, bioses présentant la liaison 1-3 et 1-6.

Cette action transférante est mise en évidence en faisant agir l'enzyme sur une solution concentrée de cellobiose, dans laquelle le cellobiose est à la fois donateur et accepteur. Des chromatographies réalisées sur des prélèvements faits après 30 mn, 1 h 30 mn, 4 et 24 h, ont permis de suivre la formation de ces sucres de synthèse et de les caractériser.

On a pu contrôler par les RG des témoins, et par la révélation par le réactif de Schwimmer, que :

1° Les deux bioses formés étaient :

— le laminaribiose, lié en 1-3, dont le RG est compris entre celui du glucose et celui du cellobiose, et se colorant en brun clair;

— le gentiobiose, lié en 1-6, dont le RG est inférieur à celui du cellobiose et se colorant en brun gris.

2° Les oligosides supérieurs étaient colorés en bleu, donc possédaient la structure 1-4 du cellobiose.

— L'identification du cellotriose a été faite par comparaison avec un échantillon témoin.

— Celle d'un oligoside dont le RG est compris entre celui du cellotriose, a été faite par élution de la tache du chromatogramme, et la structure trisaccharide a été contrôlée par détermination du pouvoir réducteur avant et après hydrolyse. Il s'agit donc d'un trisaccharide résultant du

transfert du résidu glucosyl non réducteur sur le cellobiose, mais ce résidu pouvant être relié au cellobiose en une position autre que la position 4.

L'action transférante de l'enzyme des *Sporocytophaga*, met en évidence son pouvoir de synthétiser, à partir du cellobiose et du glucose, résultant de son hydrolyse, des bioses ayant des liaisons différentes en 1-3 et en 1-6, et des oligosides, homologues supérieurs du cellobiose, dont les liaisons sont en 4, ou en une autre position.

Ce pouvoir de synthèse, lié aux réactions de transfert semble particulièrement important dans le cas des *Sporocytophaga*, caractérisés par la formation rapide et abondante d'un mucus antérieurement considéré par Winogradsky (⁶) comme un stade intermédiaire dans la dégradation de la cellulose.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(¹) R. K. MORTON, *Methods of Enzymology*, 1, 1955, p. 25.
(²) A. JEANES, C. S. WISE et R. J. DUNLER, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 415.
(³) S. SCHWIMMER et A. BEVENUE, *Science*, 123, 1956, p. 543.
(⁴) M. A. JERMYN, *Aust. J. Biol. Sc.*, 8, 1955, p. 541.
(⁵) J. M. HASH et K. W. KING, *J. Biochem. Chem.*, 232, 1958, p. 381.
(⁶) S. WINOGRADSKY, *Ann. Inst. Pasteur*, 43, 1929, p. 549.

(*Institut Pasteur, Service de Microbiologie du Sol.*)

MICROBIOLOGIE DES SOLS. — *Sur la dégradation des bases puriques et pyrimidiques dans le sol : fixation de ces composés par les argiles. Étude en fonction du pH et de la concentration.* Note (*) de M. **Gilbert Durand**, présentée par M. Raoul Combes.

La plupart des composés puriques et pyrimidiques sont fixés par la bentonite. En milieu acide, il s'agit d'un déplacement des ions H^+ et Al^{+++} par les cations formés par les bases.

En étudiant la dégradation de l'acide urique dans le sol, j'ai déjà signalé ([3]) qu'une partie de l'acide mis au contact de terre disparaissait de la solution sans que puisse être mis en évidence un seul produit de dégradation. Cette disparition est due à des réactions d'ordre physico-chimique entre la trioxypurine et les minéraux argileux, d'une part, et la matière organique, d'autre part.

Si l'adsorption par les argiles de nombreuses substances organiques, en particulier les nucléotides et les acides nucléiques [([1]), ([4]), ([5])], a attiré l'attention des chercheurs, aucune étude systématique n'a été entreprise avec les bases puriques et pyrimidiques. C'est pourquoi je me propose de mettre en évidence quelques caractéristiques de la fixation de ces bases par la bentonite.

La bentonite est préparée sous forme H (en réalité H-Al) par traitement avec HCl 0,1 N, puis lavage à l'eau distillée. Les essais sont effectués à la température du laboratoire et les dosages par spectrophotométrie dans l'ultraviolet à pH 1.

Influence du pH. — 0,05 g de bentonite-H est mis en suspension dans 15 ml d'une solution dont la concentration en base est fonction de sa solubilité; les différents pH sont obtenus par addition de HCl ou de NaOH et le volume complété à 20 ml avec de l'eau. On laisse en contact pendant 14 h dont 2 h d'agitation, on centrifuge, on mesure le pH et l'on dose la quantité de base restant dans le liquide surnageant. Les résultats — exprimés en pour-cent de la fixation maximale — relatifs à la théophylline et à l'adénine, sont représentés par les figures 1 et 2.

Pour la plupart des autres composés l'allure des courbes est identique; seul varie le pH optimal, comme l'indique le tableau ci-dessous qui donne une vue d'ensemble sur la fixation des substances étudiées et montre la relation entre leur pK et le pH auquel a lieu la fixation maximale :

On distingue ainsi parmi les bases :

— celles qui ne sont pas fixées quelle que soit la valeur du pH; c'est le cas de l'uracile et de la thymine;

— celles qui sont fixées et donnent une courbe présentant un maximum et, plus leur pK est élevé, plus le pH optimal est élevé.

Composés.	pH optimal. vers	pK.
Xanthine	< 1	0,8
Hypoxanthine	1,5	2
Purine	2	2,4
Adénine	3,2	4,2
Kinétine	3	4,2
Théobromine	< 1	–
Théophylline	< 1	–
Caféine	< 1	
Cytosine	3,6	4,6
Uracile	–	9,4
Thymine	–	9,8
2.6-diaminopurine	5	5,1
5-aminouracile	2,8	–
2-aminopyrimidine	3	–

Remarque. — La kinétine (6-furfuryladénine) mise au contact de bentonite en milieu très acide se fixe rapidement en donnant une coloration rouge foncé.

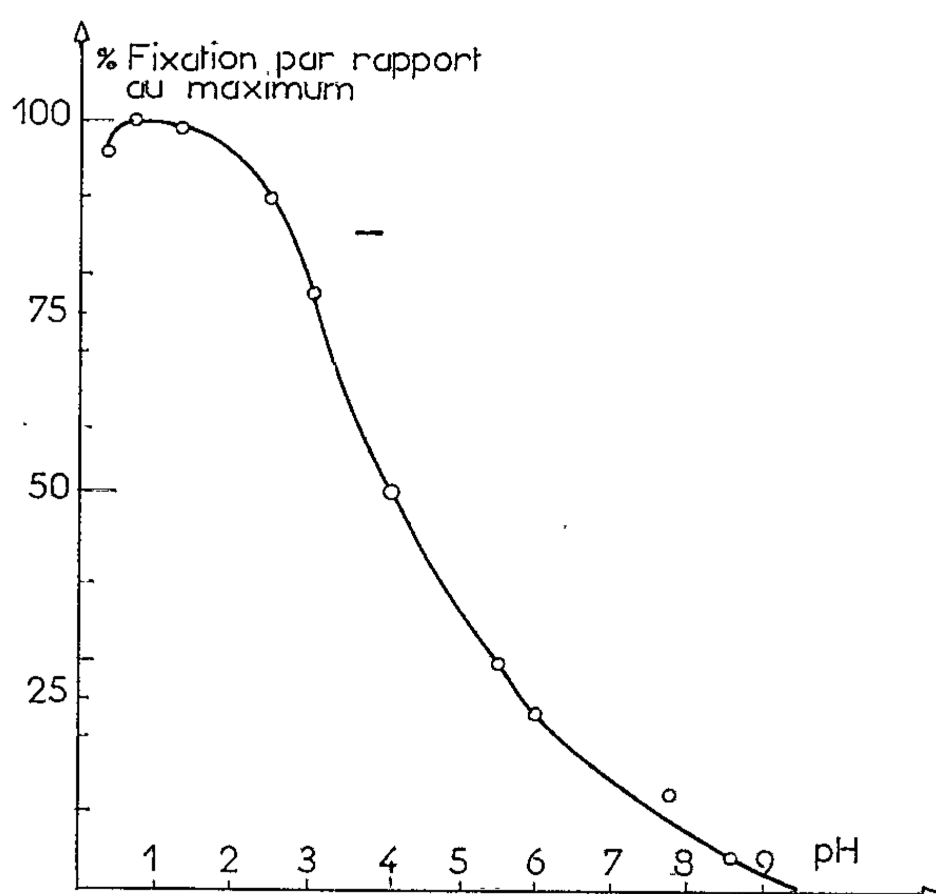


Fig. 1.

Influence de la concentration. — Seul sera étudié ici le cas de la théophylline choisie à cause de sa grande solubilité dans l'eau. 0,05 g de bentonite-H est mis en suspension dans 20 ml de solutions de théophylline de concentrations croissantes, le pH étant toujours égal à 0,65. En portant en abscisses les quantités de bases utilisées, en ordonnées les quantités restantes, on obtient une succession de segments de droite de pente croissante jusqu'à saturation de l'argile (pente égale à 1), la quantité de théophylline fixée étant alors constante et égale à OT.

Pour de faibles concentrations, au pH optimal, la fixation est totale (OX). A partir de X, un équilibre s'établit entre les ions fixés et les ions en solution; aux environs de X, il y a apparition d'une quantité d'ions Al^{+++} supérieure à celle du témoin; cette libération d'ions Al^{+++} augmente

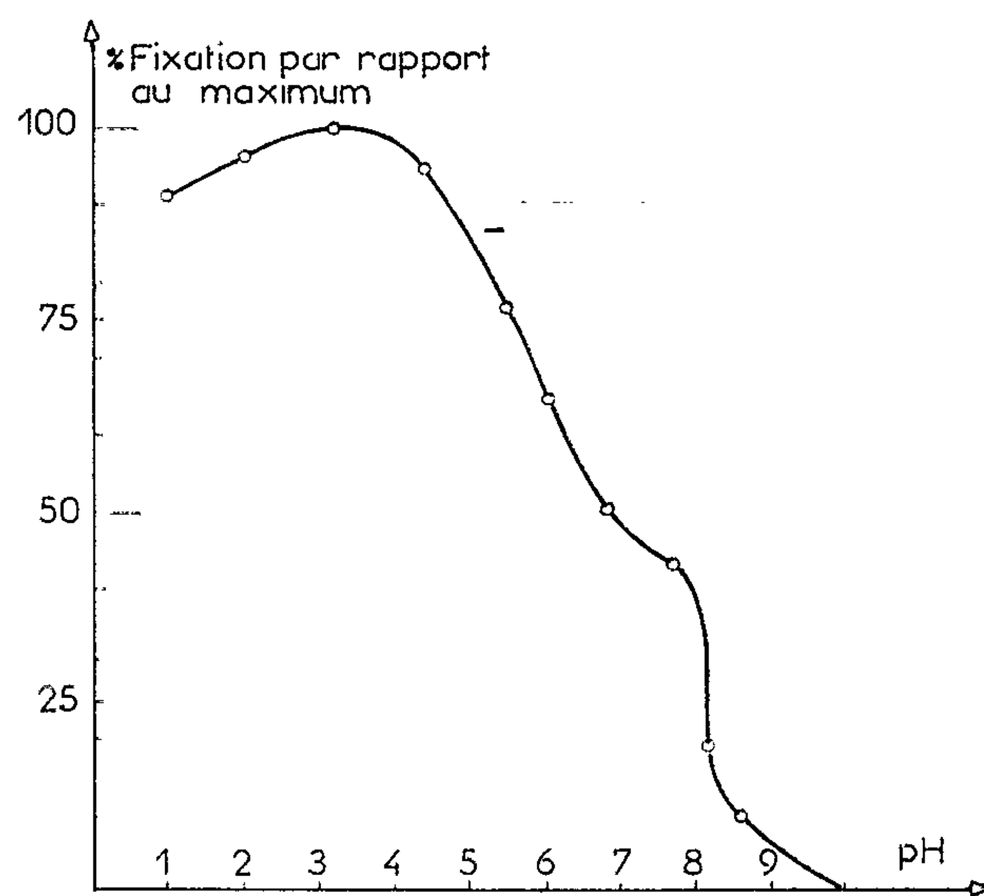


Fig. 2.

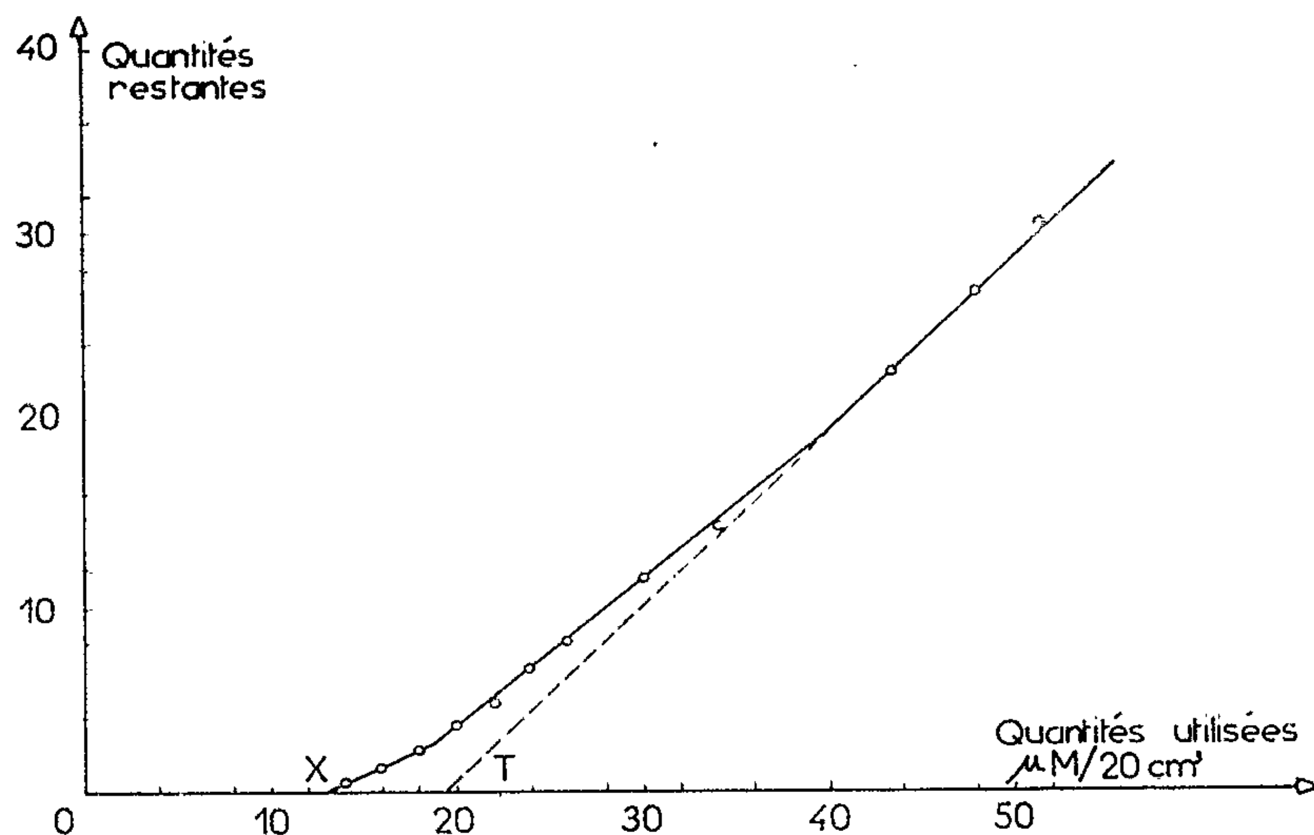


Fig. 3.

jusqu'à ce que l'argile soit saturée en théophylline. On retrouve ici certains résultats de Clarens et Lacroix [(2), (6)] avec des ions minéraux et de Sieskind et Wey (7) avec des amines aliphatiques.

Pour une concentration donnée, en augmentant le pH, la fixation diminue (*fig.* 1). Mais, à un pH donné, une augmentation de la concentration provoque une augmentation de la fixation, et il est possible de

saturer la bentonite en théophylline à des pH autres que le pH optimal en renouvelant, au besoin plusieurs fois, la solution mise au contact de l'argile. Cette possibilité permettra d'entreprendre des expériences en présence de microorganismes afin de savoir si ceux-ci peuvent utiliser les bases puriques et pyrimidiques fixées sur la bentonite.

(*) Séance du 29 avril 1963.
(1) C. A. Bower, *Soil Sc.*, 59, 1945, p. 274.
(2) J. Clarens et J. Lacroix, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 1167.
(3) G. Durand, *Thèse Doct.* 3e *cycle*, Toulouse, 1961.
(4) W. Flaig, H. Kuron et R. Kaul, *Z. Pflnähr. Düng. Bdk*, 71, 1955, p. 141.
(5) C. A. I. Goring et W. V. Bartholomew, *Soil Sc.*, 74, 1952, p. 149.
(6) J. Lacroix, *Thèse Doct. Sc.*, Toulouse, 1934.
(7) O. Sieskind et R. Wey, *Bull. Groupe Français Argiles*, 10, 1958, p. 9.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

IMMUNOLOGIE. — *Diversité immunologique des RNA et anticorps anti-RNA*. Note (*) de M. **Jacques Panijel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les anticorps anti-RNA contenus dans un sérum de cheval antiribosomes précipitent mieux les RNA d'origine ribosomiale que les RNA « solubles ». Cette différence de comportement immunologique doit être attribuée aux différences de structure entre les deux types de RNA et non pas seulement à leur différence de taille.

Dans diverses publications [(1), (2), (3)], nous avons indiqué que les sérums antiribosomes contenaient des anticorps « anti-RNA » susceptibles de précipiter également les polynucléotides synthétiques. En outre, nous avons signalé (4) que ces anticorps précipitent mieux les RNA ribosomiaux que les RNA « solubles », et nous étions tenté d'attribuer ce dernier résultat à la différence de taille entre les divers types de RNA.

Après deux ans d'immunisation, ayant mis en œuvre au total près de 2 g de ribosomes de *Proteus vulgaris*, nous disposons d'un sérum « anti-RNA » de cheval hyperimmun qui nous a permis d'étendre et de préciser nos expériences.

Nous avons ainsi pu comparer systématiquement la précipitation des RNA d'origine ribosomiale de haut poids moléculaire ($S_{20} = 16$ ou 23) et des RNA « solubles » ($S_{20} = 4$).

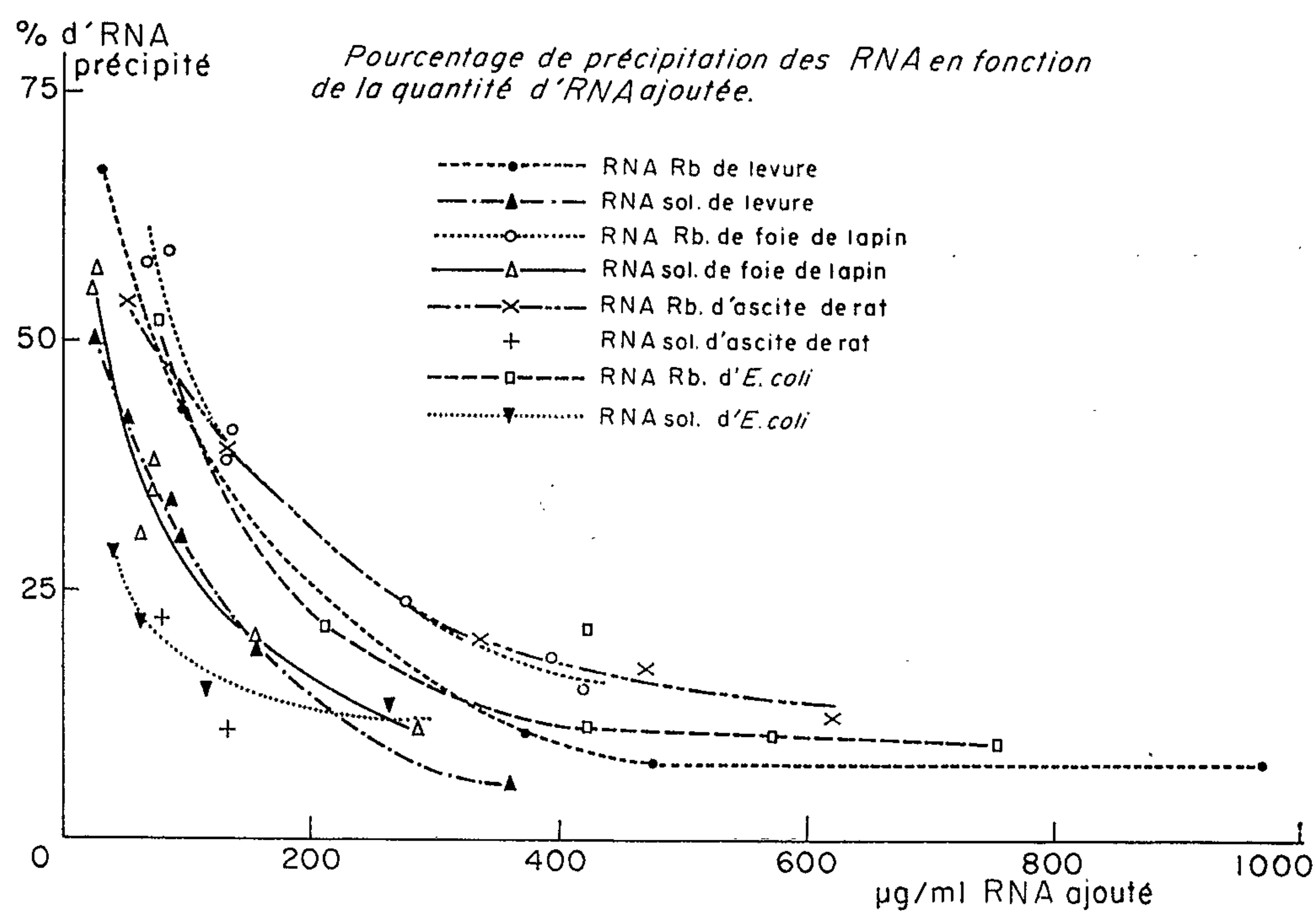
Les nombres du tableau I montrent qu'avec ce sérum les pourcentages de RNA d'origine ribosomiale précipités sont plus élevés que ceux de RNA « solubles »; de plus, les courbes de précipitation des RNA ribosomiaux et celle des RNA « solubles » forment deux groupes distincts assez nettement séparés (*fig.* 1). Enfin, les quantités d'anticorps présentes sont plus importantes dans les précipités de RNA ribosomiaux que dans ceux de RNA « solubles » (*fig.* 2).

Ces différences de comportement immunologique ne tiennent cependant pas à la différence de taille entre les deux types de RNA. On peut, en effet, en hydrolysant les RNA ribosomiaux dans les conditions décrites par Takanami (5), obtenir des produits présentant des constantes de sédimentation voisines de celles des RNA « solubles » : l'expérience a été effectuée avec le RNA ribosomial de foie de lapin et l'on peut voir (tableau II) que les réactions obtenues avec le RNA ribosomial ainsi hydrolysé (préparation 2) sont analogues à celles du RNA ribosomial intact (préparation 1); il en va de même pour le RNA ribosomial de levure, hydrolysé dans les mêmes conditions que précédemment (préparations 1 et 2). Ce n'est que lorsque l'hydrolyse est prolongée jusqu'à l'obtention de produits de taille inférieure (préparation 3) que les conditions de précipitation se rapprochent de celles des RNA « solubles ».

TABLEAU I.

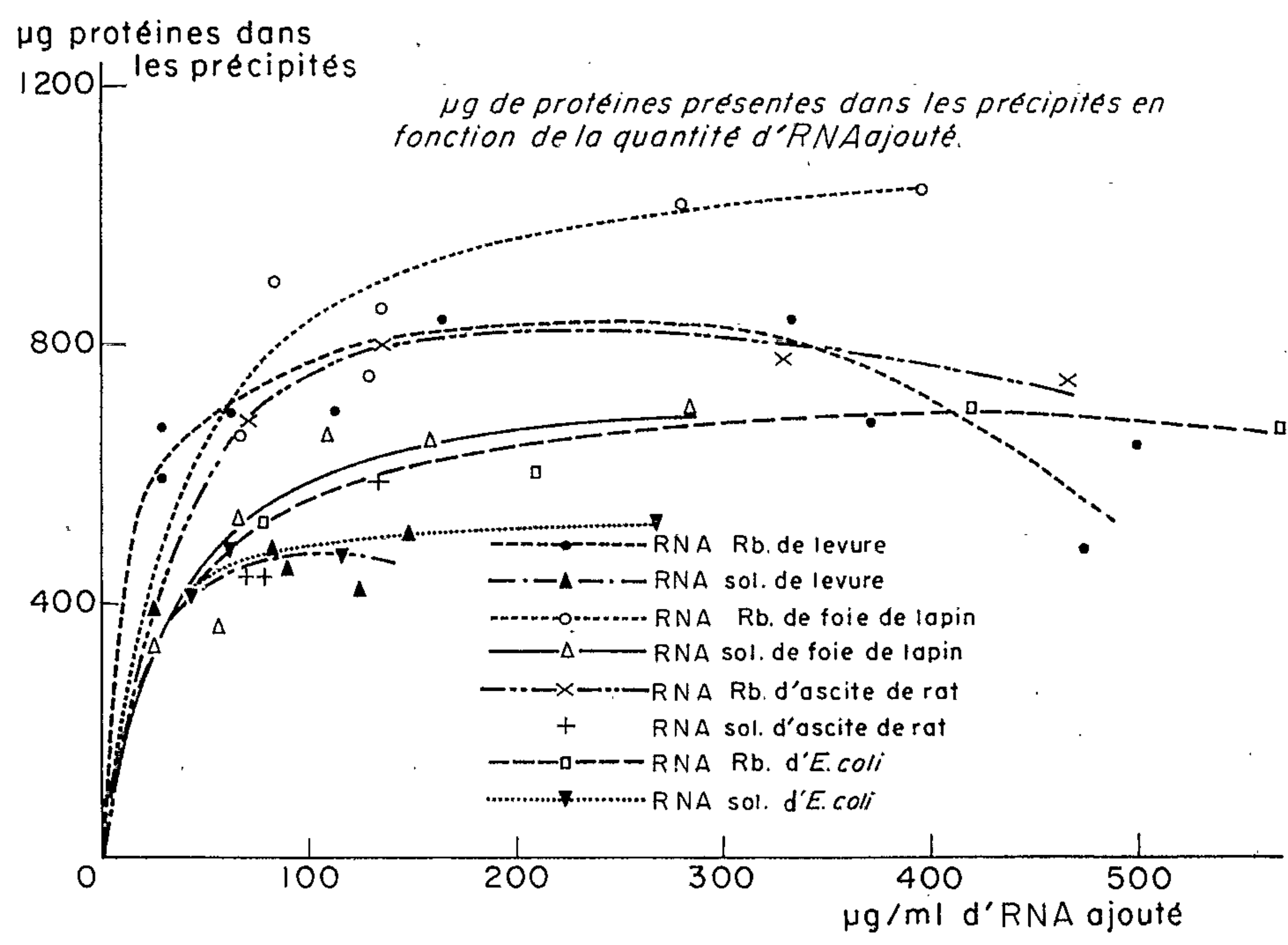
Nature du RNA.	µg/ml de RNA ajouté.	% de RNA précipité.	µg d'anticorps dans le précipité.	Anticorps / Antigène.
RNA ribosomial de levure	967	7,7	370	8,4
	475	7,8	480	13
	372	11	670	16
	113	24	700	26
	54	44	700	29
	30	67	675	34
RNA ribosomial de foie de lapin	394	18,7	1 040	14
	278	24	1 020	15
	136	41	860	15
	130	38	773	16
	81	59	860	18
RNA ribosomial d'ascite de rat	620	12,5	780	10
	466	17,4	740	9
	330	20,6	780	11,5
	136	40	800	14,5
	70	54	680	17
RNA ribosomial d'*E. coli* K_{12}	753	10	820	11
	570	10,7	660	11
	420	11,3	700	14,7
	210	21	600	14
	77	51	520	13
RNA « soluble » de levure	151	22	510	15,5
	91	30	450	16
	86	34	480	16
	51	42	390	18
	26	50	390	30
RNA « soluble » de foie de lapin	286	11	705	22
	158	20	645	20
	111	15,3	664	38
	64	31	525	28
	58	34	360	18
	24	54	334	17,5
RNA « soluble » d'ascite de rat	130	11,5	590	17
	77	20	440	28
	70	22	445	24
RNA « soluble » d'*E. coli* K_{12}	268	14	525	23
	115	15	470	26
	61	22	480	34
	40	29	410	34

Ces résultats laissent donc penser que les différences de précipitabilité immunologique entre RNA ribosomiaux et « solubles » tiennent à des raisons de structure et non pas simplement à la différence de taille. Ils permettraient en outre d'attribuer une certaine signification aux variations, d'amplitude limitée mais constante, observées dans les conditions de précipitation



% d'RNA précipité
75
50
25
0
Pourcentage de précipitation des RNA en fonction de la quantité d'RNA ajoutée.
RNA Rb de levure
RNA sol. de levure
RNA Rb. de foie de lapin
RNA sol. de foie de lapin
RNA Rb. d'ascite de rat
RNA sol. d'ascite de rat
RNA Rb. d'E. coli
RNA sol. d'E. coli
200
400
600
800
1000
µg/ml RNA ajouté

Fig. 1.



µg protéines dans les précipités
1200
800
400
0
µg de protéines présentes dans les précipités en fonction de la quantité d'RNA ajouté.
RNA Rb. de levure
RNA sol. de levure
RNA Rb. de foie de lapin
RNA sol. de foie de lapin
RNA Rb. d'ascite de rat
RNA sol. d'ascite de rat
RNA Rb. d'E. coli
RNA sol. d'E. coli
100
200
300
400
500
µg/ml d'RNA ajouté

Fig. 2.

de RNA d'un même type (RNA ribosomiaux entre eux ou RNA « solubles » entre eux) puisque, même si les préparations présentent certaines différences de tailles, celles-ci ne semblent pas devoir intervenir dans la précipitation immunologique.

TABLEAU II.

Nature du RNA.	μg/ml de RNA ajouté.	% de RNA précipité.	μg d'anticorps dans le précipité.	Anticorps / Antigène.
RNA ribosomial de foie de lapin (Prép. 1).	394	18,7	1 040	14
	278	24	1 020	15
	136	41	860	15
	81	59	860	18
RNA ribosomial de foie de lapin hydrolysé (Prép. 2) (S_{20} moyen = 4,2)	421	14,4	820	13,5
	291	20	780	13
	136	31	860	20
	57	61	780	22
RNA ribosomial de levure (Prép. 1)	420	9	620	16
	270	13	650	17
	137	34	840	17
	77	44	850	26
RNA ribosomial de levure hydrolysé (Prép. 2).	405	7,5	580	19
	302	12,5	620	16
	161	27	961	22
	65	44	780	27
RNA ribosomial de levure hydrolysé (Prép. 3) (SO_{20} moyen = 2,7)	390	5,6	637	22
	297	7,2	840	27
	193	14	820	27
	73	30	710	32

Selon cette perspective, les modalités de précipitation des RNA seraient réglées par l'intervention simultanée et probablement compétitive de plusieurs anticorps différents contenus dans l'immunsérum et présentant des affinités variables pour divers sites antigéniques spécifiques des RNA.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) E. BARBU et J. PANIJEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1382.
(2) E. BARBU et J. PANIJEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3157.
(3) J. PANIJEL et E. BARBU, *Pathol. et Biol.*, 9, 1961, p. 2243.
(4) J. PANIJEL, E. BARBU et G. QUASH, *Tolérance naturelle aux substances autologues et tolérance induite* in *Colloque de Royaumont*, 1963, p. 307.
(5) M. TAKANAMI, *Proc. 8th Symp. Nucleic Acids*, Kyoto, octobre 1959, p. 6.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 18 mars 1963.)

Note présentée le 4 mars 1963, de M. *Philippe Duchaufour*, Note sur le rôle du fer dans les complexes argilo-humiques :

Le texte qui figure à la page 2658 est celui de la page 2659 et inversement.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1963.

(*Suite.*)

Acta universitatis upsaliensis. 21. *On the leptonic decays of strange particles*, by Lennart Egardt. Thèse. 22. *Studies of nuclear properties by coincidence spectrometer methods. Decay schemes and transition probabilities*, by Jan Lindskog. Thèse. 23. *Experimental and theoretical investigations of perturbed angular correlations*, by Eckart Matthias. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1963; 3 fasc. 24 cm.

Académie des Sciences de Biélorussie. Institut de mathématiques et de calcul technique. *Tables de polynomes et fonctions de Laguerre*, par V. S. Aïzenchtat, V. I. Krylov et A. S. Metel'skiï. Minsk, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Échange de chaleur, échange de masse*. Tome II. Minsk, 1962; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Constitutional science. Part VI. *Causes and treatment of spasmodic diseases such as epilepsy, Parkinsonism*, etc., by Yoshio Okahara, Michiko Okahara, Mitsuo Okahara, Utako Okahara, Masakazu Okahara and Masayuki Okahara. Tokyo, 1961; 1 fasc. 25,5 cm.

Il metodo sperimentale in biologia da Vallisneri ad oggi. III. *Centenario della nascita di Antonio Vallisneri*, 29-30 settembre-1 ottobre 1961. Padova, Accademia patavina di scienze lettere ed arti, 1962; 1 vol. 24 cm.

L'organisation européenne de la recherche spatiale, par Pierre Auger. Paris, Compagnie générale française, s. d.; 1 fasc. 21,5 cm.

Monographies de physiologie causale. Vol. III. *Physiologie et industrie*, par Lucien Brouha. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Contribution aux déterminations théoriques des constantes d'écran en résonance magnétique nucléaire, par Françoise Cabaret. Thèse. Paris, Secrétariat de la Faculté des Sciences, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Entomologie appliquée à l'agriculture. Traité publié sous la direction de Alfred S. Balachowski. Tome I. *Coléoptères*. Vol. II. *Phytophagoidea* (*suite et fin*). *Chrysomelidæ. Curculonidæ. Attelabidæ. Scolytidæ et Platypodidæ*. Paris, Masson et Cie, 1963; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

Traité de physique théorique et de physique mathématique. XIII. *Les fondements de la mécanique statistique classique et quantique*, par Raymond Jancel. Préface de M. Louis de Broglie. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Fenomene fizice şi metalurgice la sudarea cu arcul electric a oţelurilor, de Traian Sălăgean. Bucuresti, Editura Academia republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

A pharmacological approach to the Brain from its inner and outer surface. Evarts Graham memorial lectures, 1961, by WILHELM FELDBERG. London, Edward Arnold, 1963; 1 vol. 22 cm.

Arkiv för Kemi. Band 20, Nr 37 : *The crystal structure of copper* (I) *diethyldithiocarbamate and its interpretation an application of chemical topology,* by ROLF HESSE. Thèse. Band 20, Nr 39 : *A study of the pressure dependence of the partial specific volume of macromolecules in solution by compression measurements in the range* 1-8 000 atm, by GÖSTA R. ANDERSSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1963; 2 fasc. 24 cm.

Notas sobre a flora de Portugal. IX, por ROSETTE FERNANDES. Separata do *Anuário da Sociedade broteriana,* ano XXVIII. Coimbra, 1962; 1 fasc. 23,5 cm.

Precancerul pielii, de STEFAN GH. NICOLAU si LAURIAN BĂLUS. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

Exploatarea ratională a gazelor naturale, de CALIN ADRIAN VASILESCU, PERICLE SVORONOS si VICTOR PIMSNER. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

Contributii la corelaréa eocenului epicontinental in R. P. Romină, de GH. BOMBITA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 20,5 cm.

Académie des Sciences d'Azerbaidjan. Institut de Géologie Goubkin. *Métallogénie d'Azerbaidjan,* par R. N. ABDOULLAEV, CH. A. AZIZBEKOV, M. A. KACHKAI, G. I. KERIMOV, M. A. MOUSTAFABEILI, I. N. SITKOVSKII et E. CH. CHIKHALIBEILI. Bakou, 1962; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Id. Section des Sciences agronomiques. *Engrais et stimulants d'origine pétrolière.* Bakou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Mémorial des Sciences mathématiques. Fasc. CLIV. *Algèbre nœthérienne non commutative,* par LÉONCE LESIEUR et ROBERT CROISAT. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Comité consultatif d'électricité auprès du Comité international des poids et mesures. 9e session, 1961, 5 octobre, et 5e session, 1962, 14-16 mai. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 2 fasc. 22 cm.

Hommage aux frères Lumière. Lyon, Office de publicité et d'édition, s. d.; 1 fasc. 21 cm.

List of references on nuclear energy. Index 1959-1961. Vienna, International atomic energy Agency, 1963; 1 vol. 21 cm.

Flore générale de Belgique, publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. Vol. IV, fasc. II. *Spermatophytes,* par ANDRÉ LAWALRÉE. Bruxelles, Ministère de l'Agriculture, Jardin botanique de l'État, 1963; 1 vol. 25 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 MAI 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Aix-la-Chapelle dans la nuit du 6 au 7 mai 1963, de M. **Théodore von Karman**, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Maurice Roy**.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Léon Velluz** fait hommage à l'Académie du volume X de la Collection qu'il dirige sous le titre : *Cahiers de synthèse organique*, rédigé par MM. Jean Mathieu, André Allais et Jacques Valls. Préface de M. **Charles Dufraisse.**

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Contribution à la théorie de la conduction nerveuse et de la contraction musculaire à l'aide des méthodes de la mécanique ondulatoire*, par Mme André Goudot.

2° Université de Liège et Centre anti-cancéreux. *List of publications by the members of the European tissue culture club and their co-workers.*

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission nommée à cet effet présente une liste de savants susceptibles d'être élus Associés étrangers pour chacune des places vacantes par la mort de MM. *Francesco Severi* et *Charles de la Vallée Poussin.*

La séance est levée à 16 h 40 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉTHODOLOGIE. — *Descartes, Leibniz, Euler et les débuts de l'heuristique moderne.* Note (*) de M. **Georges Bouligand.**

Le thème fait prévaloir Descartes. Vues de Prouhet, Joseph Bertrand, sur le *De Solidorum Elementis* = D. S. E. non publié mais retrouvé par Leibniz, et aussi de l'Amiral de Jonquières sur le même travail et le Mémoire d'Euler, *Elementa doctrinæ solidorum.* Affinités entre le D. S. E. et les *Regulæ*. Rapprochements et conclusion. Retour final aux apports respectifs.

1 *a*. Le thème est important, aussi bien en durée (130 ans) que par les progrès afférents. Entre autres, il montre l'intérêt de mettre l'heuristique en proue d'une étude historique.

Le débat se tient autour de Descartes : faut-il, par égard aux *Regulæ* et au *Discours*, le reconnaître fondateur de l'heuristique moderne? Leibniz et Euler interviennent donc, à des titres différents, le premier comme un rival heureux, fort de l'acquis d'un devancier, le second pour avoir, de sa pleine initiative, eu le même intérêt que Descartes pour les polyèdres, dont la convexité était admise par Descartes, alors qu'Euler croyait pouvoir s'en passer.

Cela dit, un examen attentif de ce débat livre des résultats nouveaux sur les préférences de Descartes en matière de création intellectuelle. Il abandonna un seuil géométrique inégalable en faveur de la philosophie. Après avoir résumé les conclusions des commentateurs, je tirerai d'affinités méconnues toutes conséquences utiles.

2 *a*. Au départ, Prouhet s'oriente vers le D. S. E., reproduit dans les *Œuvres inédites*, 2e partie que Foucher de Careil venait de publier (1860). On y voit combien Descartes avait approfondi la théorie des solides (= polyèdres convexes) au point d'atteindre une proposition neuve, difficile d'accès :

« De même qu'en une figure plane (= polygone convexe plan) la somme des angles extérieurs vaut 4 droits, de même, en un solide (convexe), la somme des angles extérieurs vaut huit angles solides droits. J'entends par angle solide extérieur la courbure ou inclinaison des plans, qu'il convient de mesurer compte tenu de tous angles plans délimitant l'angle solide, angles dont la somme est < 4 droits.

Ayant reproduit en latin tout ce passage, Prouhet admet à bon droit que l'angle solide extérieur est l'actuel « supplémentaire ». Moyennant quoi, reprenant le polyèdre, il retrouve le théorème de Descartes en montrant d'abord que le quadruple 4 S du nombre des sommets dépasse de 8 le

nombre des angles droits contenus dans la somme de tous les angles plans (vu qu'un angle solide supplémentaire d'un autre vaut 4 droits moins la somme des angles plans de ce dernier). Puis il tire de là le théorème d'Euler $S + F = A + 2$ non explicité, déclare-t-il, par Descartes (*voir* 5 *a*), bien qu'il eût poussé plus loin les conséquences du lemme indiqué (¹).

Ce que Joseph Bertrand a complété en montrant que la somme des angles extérieurs du polyèdre devient, quand on le mute en une surface convexe S. C. un élément qui n'est autre que la *curvatura integra* de Gauss, égalant 4π pour toute S. C., élément d'ailleurs invariable quand on déforme isométriquement S. C. d'une manière quelconque. Or un polyèdre convexe dont les faces ont été données n'est plus déformable (²).

3 *a*. J'en viens aux Notes produites en 1890 par E. de Jonquières (³) : N_1, N_2, N_3, N_4.

Dans N_1, il reprend l'énoncé classique, en théorie des polyèdres, de la proposition IV d'un Mémoire à l'Académie de Saint-Pétersbourg, présenté en 1752-1753 par Euler, affirmant la vérité du théorème « pour tous polyèdres sans exception, bien qu'il n'en eût pas obtenu de démonstration ferme », chose à laquelle il remédia par un second travail connu de Legendre et de Lhuilier, mais qu'on n'a pu retrouver. Divers auteurs, dont Cauchy (1811), Poinsot (1858), raisonnèrent en montrant que toute ablation d'un tétraèdre, détaché du pourtour, n'altère pas, $S + F - A$. Encore faut-il que le polyèdre initial, agrégat de tétraèdres ou d'autres polyèdres, disposés de telle ou telle manière, ne se compose que de polyèdres ou tétraèdres soudés l'un à l'autre par une de leurs faces (partielle ou totale), et non pas seulement par une de leurs arêtes ou un de leurs sommets; faut-il, en outre, en appliquant la formule, n'avoir pas à rompre la chaîne des arêtes qui unit deux sommets entre eux, ladite précaution, relative aux arêtes alignées étant à répéter pour des faces coplanaires.

Dans N_2 est rappelé le travail de C. Jordan, *Recherches sur les polyèdres*, où il caractérise ceux régis par la relation d'Euler en exprimant que leur surface est partagée en deux régions séparées par tout contour simple fermé et approfondit les cas où ladite surface portant p contours simples disjoints et ne la morcelant pas, ce qui donne à $S + F - A$ la valeur $2(1 - p)$ (ce qui permet de retrouver les cas non eulériens).

4 *a*. La Note N_3 ramène à Descartes. Euler, en son travail de 1752-1753, n'a pas su que 130 ans plus tôt, Descartes avait sous le titre *De Solidorum Elementis* établi des notes « pour la rédaction d'un Mémoire sur le même thème ». Ce document ne pouvait atteindre Euler, car ignoré plus de deux siècles, il n'a paru qu'en 1860, retrouvé quelques ans plus tôt à Hanovre par Foucher de Careil, avec d'autres papiers du même, parmi les écrits mathématiques de Leibniz. Publiant les *Œuvres inédites de Descartes*, Foucher de Careil prouve en sa Préface leur authenticité, corroborée par déclaration formelle de Leibniz à qui Clerselier, éditeur de Descartes,

légataire de ses manuscrits, les avait communiqués durant son séjour à Paris (1672-1676), voulant de son propre aveu éditer lui-même ces *Posthumes* de Descartes; le D. S. E. faisait partie de ces copies de Leibniz et ne porte d'ailleurs aucune annotation. Leibniz n'ayant rien publié, Foucher de Careil a repris et réalisé son projet de 1703.

Dans cet état de choses, E. de Jonquières attribue les lacunes et fautes de copie du texte au fait constaté que la cassette où l'exécuteur testamentaire de Descartes — Chanut, notre ambassadeur à Stockholm — fit retour à Paris de ses manuscrits, tomba dans la Seine au débarquement, trois jours immergée au grand dam de son contenu, mais sans affecter de point essentiel du Mémoire. Ce qui met de Jonquières en état de confirmer Prouhet et de conclure ainsi :

« Descartes qui, selon son habitude, descend rarement dans les détails, ne fait pas ressortir explicitement la relation (celle du n° 2 *a*), du moins dans ce qui reste du D. S. E., mais il la met en évidence dans les six exemples numériques réunis pour éclaircir, avec elle, d'autres conséquences de sa théorie. Il connaît donc ce résultat, déduit par voie directe, simple et intuitive, des deux théorèmes qu'il vient d'énoncer. » D'ailleurs, il s'en tient aux polyèdres convexes. En résumé, il a connu et appliqué ladite formule et fourni les éléments de la démonstration.

5 *a*. Mais Descartes est allé plus loin, reconnaît enfin dans N_4 le commentateur en montrant cette fois qu'on trouve explicitement dans le D. S. E. la formule rappelée. Enfin une N_5 donne de brèves explications sur un Mémoire du même, remis à l'Académie le 31 mars 1890. Après le texte originel, on y retrouve le texte corrigé, suivi d'une traduction avec notes explicatives. De Jonquières conclut à la haute importance de l'écrit posthume, qui « fait partie de la gloire de Descartes ».

1 *b*. Reprenant l'initiative, j'aborde maintenant l'examen des rappels et critiques dont je viens de grouper les points essentiels. En dehors d'un point indécis de prime abord, retenu dans C_2, l'enquête livrera par constatations successives de nettes *concordances* C_1, C_3, C_4, ..., C_7. Je reprends maintenant la liste complète.

C_1. Descartes avait 25 ans en 1621, époque de sa vie marquée par de nombreux voyages et la confection du D. S. E., témoignant d'une haute connaissance des travaux sur les polyèdres convexes réguliers et les semi-réguliers de la période Platon-Archimède. Le D. S. E. prodigue les *énumérations* des valeurs de S, A, F propres à ces polyèdres, lesquelles font pressentir la règle VII ou « de l'énumération suffisante » et non pas (Descartes y insiste) d'une énumération désirée « complète ».

C_2. L'opinion émise par de Jonquières (voyant dans le D. S. E. des notes pour rédaction d'un Mémoire ultérieur) vaut sans conteste pour les années qui suivirent 1621. J'ai parlé des voyages de Descartes au cours du lustre ouvert en 1619. Il a recueilli maint avis mathématique, assez pour être

gêné quant à l'opportunité de publier le D. S. E., dont le thème touche aux préoccupations d'alors (témoin le théorème de l'excès sphérique, Albert Girard, 1929). L'hésitation de Descartes s'est prolongée jusqu'à devenir un refus. Ses scrupules ont augmenté à mesure qu'il a vu plus nets les moyens d'avoir une méthode adéquate à guider la création intellectuelle. Il l'a voulue bien à lui! Une monographie sur un thème géométrique eût été peu au regard d'une « direction offerte à l'esprit ». La citation d'émules dans le D. S. E. n'eût pas laissé tout à fait intacte sa légitime priorité dans la découverte des principes d'un *ars inveniendi*.

C_3. Obtenue par un genre de « distillation » du D. S. E., propre à en écarter la substance mathématique pour n'y retenir que les idées générales, la règle de l'énumération suffisante culmine par son attrait, dans les *Regulæ*, avec la règle X, ayant la redécouverte pour objet.

C_4. Avec G. Nador [4], je reconnais que Descartes voulait contrebattre la tradition aristotélicienne qui, même après le XVIe siècle, gardait une part excessive de son pouvoir.

C_5. Le texte du D. S. E. émerge de plus en plus, entre ceux qu'enrichit un « contexte heuristique ». On le trouve dans la partie II, que Ch. Adam et Paul Tannery ont eu soin d'isoler dans l'édition la plus récente. Descartes y voyait finalement des illustrations de sa méthode, lesquelles alimentaient au départ son enquête inductive.

C_6. Reprenons l'ultime phrase, au livre III de la *Géométrie*. Dans le champ, qui lui est propre, de cette branche traitée par la méthode algébrique, Descartes mis à un seuil décisif par la notion « groupement unitaire de problèmes » en eût tiré parti sans peine. Philosophe d'abord, il a préféré tout léguer « à ses neveux ».

C_7. Sans préjudice d'autres extraits des *Regulæ*, je termine en notant que les passages

D. S. E. → *Regulæ* et *Regulæ* → *Discours de la Méthode*

relèvent d'un même processus simplificateur et généralisateur.

2 *b*. Pour conclure, je dirai sans optimisme outré que la conjecture expliquant le refus cartésien de publier le D. S. E. a de fortes chances d'objectivité. Elles sont d'ailleurs renforcées sur le plan psychologique par l'incomparable personnalité de Descartes et l'âpreté de Leibniz à son égard. Le livre récent de M. Y. Belaval, *Leibniz critique de Descartes* [5] joint à *La logique de Leibniz* (Couturat, 1902) fera d'ailleurs réfléchir utilement à tout ce qui précède.

3 *b*. Pour clore ce débat, dont l'apport à l'histoire n'est qu'un plan de recherche, il me paraît opportun d'ajouter une remarque visant un trait commun à Descartes et à Leibniz, quand le premier invoque « l'Analyse des Anciens », et son continuateur, « la méthode combinatoire et algorith-

mique » (⁶). C'est de rapprocher « l'idée » et « la causalité », toute l'attention se portant sur des *causes* et sur leurs *effets*. A ce titre, Descartes parti de la théorie géométrique des polyèdres à la période grecque en vient à reconnaître la suprématie de l'Algèbre en tant que « méthode » (règle IV), des problèmes particuliers l'ayant par elle éclairé dans un champ très large.

En revanche, Leibniz a parfois cherché l'accès direct à la généralité, par exemple en suggérant de recourir à un « principe » de *continuité élargie*, exprimable en termes de causalité. C'était aborder un peu vite le débat redoutable où se côtoient dans la théorie les cas *stables* et les cas *instables* : or ces derniers, dominés depuis environ un demi-siècle moyennant les *processus limites* (préludes obligés des *structures topologiques*) ont mis à l'épreuve l'esprit critique, devant des situations délicates dont la physique mathématique n'était pas exempte : témoin, l'étude limite des écoulements liquides très faiblement visqueux. Et de cette analyse préalable, on est revenu chaque fois à la synthèse unitaire, après atteinte patiente d'une base « concepts-axiomes » de type adéquat. On voit la longueur du trajet parcouru, depuis la forme trop vague du « principe initial » jusqu'à une théorie authentiquement déductive. Et pourtant, devant l'Histoire, l'intérêt reconnu à un tel principe dans le programme global de Leibniz n'en représente pas moins un titre à son actif.

Enfin, parmi les titres imputables à Euler en matière heuristique, outre ceux de la partie *a* et la célèbre relation astreignant à $\zeta(s)$ les nombres premiers, je dois rappeler la *règle restreinte* impliquée par la cinématique eulérienne quant aux problèmes, avec élément inconnu de type fonctionnel, *qu'ils soient, ou non, linéaires.*

(*) Séance du 6 mai 1963.
(¹) *Comptes rendus*, 50, 1860, p. 780.
(²) *Comptes rendus*, 50, 1860, p. 783.
(³) *Comptes rendus*, 110, 1890, aux notes N_1, p. 110; N_2, p. 169; N_3, p. 261; N_4, p. 315
(⁴) *Dialectica*, 16, 1962, p. 25.
(⁵) *N. R. F.*, 1960, parties I et II et conclusion, p. 529 et suiv.
(⁶) J. Vuillemin, *La Philosophie de l'Algèbre*, Paris, 1962 (Introduction, sections 3 et 4).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Dimension caractéristique d'un anneau noethérien.*
Note (*) de M. **JEAN GUÉRINDON**, transmise par M. Louis Antoine.

On définit une dimension comprise entre la dimension classique et la dimension homologique globale et la classe des anneaux A tels que les fonctions caractéristiques associées aux divers localisés soient en nombre fini : on retrouve les anneaux locaux réguliers, complets ou géométriques. D'autre part, le théorème d'additivité des multiplicités est étendu à un idéal quelconque.

On désigne par A un anneau commutatif, unitaire et *noethérien*, par p un élément du spectre premier $\mathcal{S}$ de A, par $\lambda(p)$ la longueur de pA_p/p^2A_p et par r la borne supérieure des $\lambda(p)$. Par exemple, r est fini si A est le quotient d'un anneau *régulier* [en particulier, si A est un anneau semi-local complet, c'est une somme finie de quotients d'anneaux réguliers et donc r est fini d'après Cohen ([1]), ([2])]. D'autre part, un anneau tel que tout idéal a un système de g générateurs est tel qu'on ait $r \leq g$.

On appellera r la « *dimension caractéristique* » de A et l'on désignera par d la *dimension* de A (au sens des chaînes d'idéaux premiers) et par h la *dimension homologique globale* de A. On a $d \leq r \leq h$. Il est alors évident que si A est local, $d = r$ équivaut à $h < \infty$.

THÉORÈME 1. — *Si* A *est un anneau local géométrique, la dimension caractéristique est finie.*

On utilise le fait que pour tout idéal premier p de A dont le séparé-complété est désigné par $\hat{A}$, l'idéal $p\hat{A}$ est l'intersection d'un nombre fini d'idéaux premiers P_i. Soit P l'un d'eux. Le théorème de transition ([3]) montre que la série

$$F_p(z) = \sum_n a_n z^n, \qquad \text{avec} \quad a_n = \dim \frac{p^n A_p}{p^{n+1} A_p} \quad [cf.\ (^6)\ \text{et}\ (^7)]$$

est la même que celle qui est associée en $\hat{A}$ à P. Or $\hat{A}$ est, d'après I. S. Cohen [*Cf.* ([1])], le quotient d'un anneau régulier et local B pour lequel le nombre r est fini d'après la théorie des syzygies [*Cf.* ([6]), réf. ([3])].

On en déduit le résultat. Celui-ci s'applique plus généralement à tout anneau local à noyau et l'on voit, en outre, que, dans le cas de l'énoncé, le *passage de* A *à son complété ne change pas la famille des fonctions* F (z). Cette famille joue le rôle du spectre premier pour l'étude des dimensions et multiplicités. Cette famille sera appelée « *image* » de A dans la suite;

c'est l'image de l'application définie dans une Note antérieure [*Cf.* ([6])].
On a dans le cas général le :

THÉORÈME 2. — *Pour tout anneau* A *il y a équivalence entre les conditions : a. la dimension r est finie; b. l'image de* A *est finie. Ces conditions entraînent que la dimension d ordinaire est finie.*

On se bornera à établir que a entraîne b. Si l'on suppose donc r finie, les fonctions $F_p(z)$ sont uniformément majorées par la fonction $1/(1-z)^r$ (il en est de manière analogue de toutes les dérivées). D'autre part, la dimension de chaque anneau localisé A_p de A en p est majorée par le coefficient a_1 de la série correspondante et donc l'est par r. Finalement, on a $F_p(z) = [G_p(z)]/(1-z)^r$ et la famille des polynomes à coefficients entiers $G_p(z)$ est normale dans le cercle unité. Cette dernière famille est donc finie et b est réalisée.

Notons que les conditions a et b entraînent que le nombre des polynomes caractéristiques associés aux divers anneaux locaux de A est fini. La réciproque ne peut être établie que dans certains cas au moyen de la fonction de Macaulay [*Cf.* ([8])]. Enfin, on peut *conjecturer* que pour un *anneau local quelconque* l'image est finie.

La nature arithmétique simple des fonctions $F_p(z)$ est conséquence de l'étude générale des modules gradués [*Cf.* ([7])]. Cette dernière peut être, d'autre part, affranchie de toute restriction sur l'anneau de base. Les deux théorèmes suivants se démontrent au moyen de la notion suivante.

DÉFINITION. — Soit B un anneau noethérien quelconque et F un module de type fini sur F. On désigne par $\lambda_B(F)$ la somme des longueurs des modules (artiniens) F_π, où π décrit l'ensemble des idéaux de hauteur nulle de B.

On voit que lorsque B est *artinien*, $\lambda_B(F)$ est la longueur (finie) de F. Toutefois si B n'est plus artinien, λ peut être nul sans que F le soit et *même, lorsque* F *est artinien,* λ *peut être différent de la longueur de F.* De plus, si G est sous-module de F, on a l'égalité

$$\lambda(F/G) = \lambda(F) - \lambda(G).$$

Soit A un anneau noethérien, à graduations positives,

$$A = A_0 \oplus A_1 \oplus \ldots$$

et E un A-module (gradué);

$$E = E_0 \oplus E_1 \oplus \ldots,$$

supposé de type fini sur A. Posons

$$a_n = \lambda_{A_0}(E_n) \qquad \text{et} \qquad F(z) = \sum_0^\infty a_n z^n.$$

On a le :

THÉORÈME 3. — *Il existe un entier* N *tel que pour* $n \geq N$ *l'entier* a_n *soit de la forme* $u_1^n P_1(n) + \ldots + u_\alpha^n P_\alpha(n)$, *les* P_j *étant des polynomes en* n *à coefficients entiers et les* u_i *les racines de l'équation* $z^\alpha - 1 = 0$, α *désignant le p. p. c. m. des degrés des générateurs de* A *sur* A_0.

On a $A = A_0[u_1, u_2, \ldots, u_r]$ et A_0 noethérien.

A la multiplication par u_r correspond l'endomorphisme classique φ de module gradué. La suite exacte du noyau et du conoyau donne, pour chaque entier n, la suite exacte

$$0 \to \varphi_n^{-1}(0) \to E_n \to E_{n+\alpha_r} \to E_{n+\alpha_r}/\varphi_n(E_n) \to 0$$

qui donne elle-même, par localisation à tout idéal premier p de hauteur nulle de A_0, la suite exacte

$$0 \to [\varphi_n^{-1}(0)]_p \to (E_n)_p \to [E_{n+\alpha_r}]_p \to [E_{n+\alpha_r}/\varphi_n(E_n)]_p \to 0$$

et la formule donnant le λ d'un quotient permet de faire une récurrence sur l'entier r. Le résultat équivaut à dire que la fonction $F(z)$ est de la forme $H(z)/(1 - z^\alpha)^{d+1}$, $H(z)$ étant un polynome en z à coefficients entiers rationnels.

La *formule classique des multiplicités* [*Cf.* ([3])] peut s'étendre au cas d'une filtration q-adique *quelconque* de la manière suivante. Soit E un module de type fini sur l'anneau *noethérien* A et q un idéal *de dimension quelconque* de A. Posons

$$B = \sum_n \frac{q^n}{q^{n+1}} \quad \text{et} \quad E' = \sum_n \frac{q^n E}{q^{n+1} E},$$

$$a_n = \lambda_{\frac{A}{q}} \frac{q^n E}{q^{n+1} E} \quad \text{et} \quad F(z) = \sum a_n z^n.$$

On a alors $F(z) = e/(1 - z)^{d+1} + G(z)$, avec un produit $(1 - z)^d G(z)$ polynomial en z. On appellera $e = e_q(E)$ la *multiplicité de* E *relativement à* q et l'on a le :

THÉORÈME 4. — *Si l'on a une suite exacte*

$$0 \to E_1 \to \ldots \to E_k \to 0$$

de A-*modules de type fini, on a*

$$\sum_i (-1)^i e_q(E_i) = 0.$$

La démonstration est semblable à celle du cas où q est de cohauteur nulle et A semi-local [*Cf.* ([3])] et utilise le fait que les idéaux π qui servent à définir le nombre λ forment une famille finie. On peut se borner au cas de trois modules. De la suite exacte $0 \to E \to F \to G \to 0$ on déduit pour tout entier n et tout idéal π essentiel minimal de q, la suite exacte

$$(E_\pi/q^n E_\pi) \to (F_\pi/q^n F_\pi) \to (G_\pi/q^n G_\pi) \to 0.$$

Posons

$$\mu_n(E) = \lambda_A(E_q) + \ldots + \lambda_A(E_n)$$

et, de même, pour F et G, on a

$$\text{long}(E_\pi/q^n E_\pi) + \text{long}(G_\pi/q^n G_\pi) \geqq \text{long}(F_\pi/q^n F_\pi)$$

et en sommant par rapport aux divers π on a

$$(1) \qquad \mu_n(E) + \mu_n(G) \geqq \mu_n(F).$$

De plus, pour chaque π, $(E_\pi + q^n F_\pi)/q^n F_\pi$ est contenu dans le noyau de l'application $(F_\pi/q^n F_\pi) \to (G_\pi/q^n G_\pi)$ et l'on a

$$\text{long}(F_\pi/q^n F_\pi) \geqq \text{long}(G_\pi/q^n G_\pi) + \text{long}[(E_\pi + q^n F_\pi)/q^n F_\pi].$$

Or

$$(E_\pi + q^n F_\pi)/q^n F_\pi \simeq E_\pi/(E_\pi \cap q^n F_\pi)$$

et, d'après le théorème d'Artin-Rees, on a pour $n \geqq s(\pi)$

$$E_\pi \cap q^n F_\pi = q^{n-s(\pi)}[q^{s(\pi)} F_\pi \cap E_\pi].$$

Par sommation relativement à π et en posant $s = \sup s(\pi)$, on a

$$(2) \qquad \mu_n(F) \geqq \mu_n(G) + \mu_{n-s}(E).$$

Or $\mu_n(E) = e_q(E)(n^d/d!) + \ldots$ pour n grand et de même pour F et G.

De (1) et (2), on tire

$$e_q(E) - e_q(F) + e_q(G) = 0.$$

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) I. S. COHEN, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 59, 1946, p. 54-106; corollaire 2 du théorème 15.

(2) I. S. COHEN, *Duke Math. J.*, 17, 1950, p. 27-42.

(3) M. SAKUMA, *J. Sc. Hiroshima*, A, 23, 1959, p. 1.

(4) M. NAGATA, *Local rings*, Interscience Publ., 13, chap. II, n° 19.

(5) P. SAMUEL, *Mém. Sc. Math.*, 123, chap. III.

(6) J. GUÉRINDON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3066.

(7) J. GUÉRINDON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1718.

(8) P. DUBREIL, *Atti del Convegno Intern. di Geometria Algebrica*, Torino, 1961.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Rennes.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Une nouvelle méthode pour l'écriture d'approximations discrètes des solutions des problèmes linéaires différentiels ou aux dérivées partielles.* Note (*) de M. **Marc Atteia**, présentée par M. Jean Leray.

Au contraire des méthodes ordinaires qui réalisent une approximation de l'équation, l'auteur propose une approximation de la solution.

Considérons l'équation différentielle linéaire du 2e ordre

$$(1)\qquad \begin{cases} M[y] = y'' + q_1(x)\,y' + q_2(x)\,y = s(x), \\ x \in [0, 1]. \end{cases}$$

Entre trois valeurs d'une solution de cette équation aux points x, x_i, $x_j \in [0, 1]$ il existe la relation (formule discrète théorique)

$$(2)\qquad g_{ij}(x)\,y(x_i) - y(x) + k_{ij}(x)\,y(x_j) = m_{ij}(x),$$

où

$$M[g_{ij}] = 0, \qquad g_{ij}(x_i) = 1, \qquad g_{ij}(x_j) = 0;$$
$$M[k_{ij}] = 0, \qquad k_{ij}(x_i) = 0, \qquad k_{ij}(x_j) = 1;$$
$$m_{ij}(x) = \int_0^1 G_{ij}(t, x)\,s(t)\,dt,$$

$G_{ij}(t, x)$, fonction de Green du problème différentiel

$$M[z] = 0, \qquad z(x_i) = 0, \qquad z(x_j) = 0.$$

Divisons l'intervalle $[0, 1]$ en n parties égales de longueur $h = 1/n$ par les points de subdivision

$$\{x_i\}: \quad 0 = x_0 < x_1 < \ldots < x_{n-1} < x_n = 1.$$

Nous supposons que la solution du problème différentiel étudié admet des dérivées continues de tous ordres.

Les diverses formules d'intégration approchée peuvent être considérées comme des approximations de la formule discrète théorique correctes jusqu'à un certain ordre n.

Premier exemple : Choisissons pour représentation de $M(y) = s$

$$\frac{y(x_{i+1}) - 2y(x_i) + y(x_{i-1})}{h^2} + q_1(x_i)\,\frac{y(x_{i+1}) - y(x_{i-1})}{2h} + q_2(x_i)\,y(x_i) = s(x_i).$$

Nous appellerons formule discrète approchée l'expression

$$M_h[y(x_i)] = \frac{2 - h\,q_1(x_i)}{2[2 - q_2(x_i)\,h^2]}\,y(x_{i+1}) - y(x_i) + \frac{2 + h\,q_1(x_i)}{2[2 - q_2(x_i)\,h^2]}\,y(x_{i-1}) - \frac{h^2\,s(x_i)}{2 - q_2(x_i)\,h^2}.$$

Remarquons que

$$M_h[y(x_i)] \equiv \frac{h^4}{12[2 - q_2(x_i)\,h^2]}\,[y^{(4)}(x_i) + 2q_1(x_i)\,y^{(3)}(x_i)] + o(h^5);$$

or,

$$M_h[g_{i-1,i+1}(x_i)] = \frac{2 - h\,q_1(x_i)}{2[2 - q_2(x_i)\,h^2]} - g_{i-1,i+1}(x_i).$$

Donc

$$g_{i-1,i+1}(x_i) = \frac{2 - h\,q_1(x_i)}{2[2 - q_2(x_i)\,h^2]} - \frac{h^4[g^{(4)}_{i-1,i+1}(x_i) + 2q_1(x_i)\,g^{(3)}_{i-1,i+1}(x_i) + \ldots]}{12[2 - q_2(x_i)\,h^2]}.$$

On obtient deux formules analogues pour $k_{i-1,i+1}(x_i)$ et $m_{i-1,i+1}(x_i)$.

Nous pouvons noter aussi que si $\varphi(x)$ et $\varpi(x)$ sont deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (1),

$$g_{i-1,i+1}(x_i) = \frac{\varphi(x_i)\,\varpi(x_{i+1}) - \varphi(x_{i+1})\,\varpi(x_i)}{\varphi(x_{i-1})\,\varpi(x_{i+1}) - \varphi(x_{i+1})\,\varpi(x_{i-1})}.$$

Or

$$M_h[\varpi(x_i)] = h^4\,\beta(x_i) \qquad \text{et} \qquad M_h[\varphi(x_i)] = h^4\,\alpha(x_i),$$

$\alpha(x_i)$ et $\beta(x_i)$ étant des quantités uniformément bornées par rapport à tout point de $\{x_i\}$ lorsque h tend vers zéro.

En multipliant la première de ces deux relations par $\varphi(x_{i-1})$ et la deuxième par $-\varpi(x_{i-1})$ on obtient

$$g_{i-1,i+1}(x_i) = \frac{2 - h\,q_1(x_i)}{2[2 - q_2(x_i)\,h^2]} + h^4\,\frac{\alpha(x_i)\,\varpi(x_{i+1}) - \beta(x_i)\,\varpi(x_{i+1})}{\varphi(x_{i-1})\,\varpi(x_{i+1}) - \varphi(x_{i+1})\,\varpi(x_{i-1})}.$$

En développant $\varphi(x_{i-1})\ \varpi(x_{i+1}) - \varphi(x_{i+1})\ \varpi(x_{i-1})$ par la formule de Taylor on constate que $g_{i-1,i+1}(x_i)$ coïncide avec

$$\frac{2 - h\,q_1(x_i)}{2[2 - q_2(x_i)\,h^2]} \quad \text{jusqu'à l'ordre 2 inclus.}$$

Cependant, la formule discrète théorique coïncide jusqu'à l'ordre 3 inclus avec la formule discrète approchée, puique

$$\begin{aligned} &g_{i-1,i+1}(x_i)\,y(x_{i+1}) - y(x_i) + k_{i-1,i+1}(x_i)\,y(x_{i+1}) - m_{i-1,i+1}(x_i) \\ &\quad = M_h[y(x_i)] - \frac{h^4}{12[2 - q_2(x_i)\,h^2]}\,[y^{(4)}(x_i) + 2q_1(x_i)\,y^{(3)}(x_i)] + o(h^5). \end{aligned}$$

Deuxième exemple : Supposons $q_1(x) \equiv 0$ quand $x \in [0, 1]$.

Choisissons pour représentation de $M(y) = s$ la formule de type hermitique

$$y(x_{i+1}) - 2y(x_i) + y(x_{i-1}) - \frac{h^2}{12}[y''(x_{i+1}) + 10y''(x_i) + y''(x_{i-1})]$$

et pour formule discrète approchée

$$\begin{aligned} N_h[y(x_i)] &= \frac{y(x_{i+1}) - 2y(x_i) + y(x_{i-1}) - \frac{h^2}{12}[y''(x_{i+1}) + 10y''(x_i) + y''(x_{i-1})]}{2\left[1 - \frac{5}{6}h^2\,q_2(x_i)\right]} \\ &= -\frac{h^6[y^{(6)}(x_i) + o(h^7)]}{480\left[1 - \frac{5}{6}h^2\,q_2(x_i)\right]}. \end{aligned}$$

De même que pour la formule précédente, on montre que

$$g_{i-1,i+1}(x_i) = \frac{1+\frac{h^2}{12}q_2(x_{i-1})}{2\left[1-\frac{5}{6}h^2q_2(x_i)\right]} + \frac{\frac{h^6}{240}g^{(6)}_{i-1,i+1}(x_i)+\ldots}{2\left[1-\frac{5}{6}h^2q_2(x_i)\right]}$$

et l'on obtient deux formules analogues à celle-ci pour :

$$k_{i-1,i+1}(x_i) \quad \text{et} \quad m_{i-1,i+1}(x_i).$$

On constate que les coefficients de la formule discrète approchée coïncident jusqu'à l'ordre 4 inclus avec ceux de la formule discrète approchée. Mais la formule discrète théorique coïncide jusqu'à l'ordre 5 inclus avec la formule approchée.

Extension de ces résultats : cas du laplacien :

$$\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0.$$

On montre facilement, en supposant les dérivées secondes de u continues, qu'on obtient la relation suivante que nous nommerons formule discrète théorique :

$$\int_{x_{j-1}}^{x_{j+1}} [g_{i-1,i+1}(y)\,u(t, y_{i-1}) - u(t, y) + k_{i-1,i+1}(y)\,u(t, y_{i+1})]\,G_{i-1,i+1}(t, x)\,dt$$
$$+\int_{y_{i-1}}^{y_{i+1}} [g_{j-1,j+1}(x)\,u(x_{j-1}, v) - u(x, v) + k_{j-1,j+1}(x)\,u(x_{j+1}, v)]\,G_{j-1,j+1}(v, y)\,dt$$
$$= -\iint_D G_{i-1,i+1}(t, x)\,G_{j-1,j+1}(v, y)\,\Delta u(t, v)\,dt\,dv,$$

où

$$D = [x_{j-1}, x_{j+1}] \times [y_{i-1}, y_{i+1}]$$

et où $g_{i-1,i+1}$, $k_{i-1,i+1}$ vérifient relativement à l'opérateur différentiel $M(z) = z''$, des relations analogues à celles qu'on a explicitées au début.

Ainsi $G_{i-1,i+1}(t, x)$ est la fonction de Green du problème différentiel $M(z) = 0$

$$z(x_{i-1}) = z(x_{i+1}) = 0.$$

L'écriture de formules de résolution approchées de l'équation de Poisson se ramène à l'obtention d'approximations de la formule discrète théorique.

(*) Séance du 6 mai 1963.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Évaluation d'une borne d'erreur pour la résolution d'un système linéaire symétrique par la méthode de Cholesky (calculs en virgule fixe).* Note (*) de M. **Jean-François Maitre**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Borne de l'erreur due à la propagation des erreurs d'arrondis dans la méthode de Cholesky, et comparaison des résultats avec ceux qu'a obtenus Gastinel pour la méthode d'élimination de Gauss ([1]).

Étant donné le système linéaire :

(1) $Ax = b$ (A matrice d'ordre n, symétrique, définie positive),

la méthode de Cholesky consiste à résoudre les équations :

(2) $A = R.{}_{T}R$ (${}_{T}R$: transposée de R),

(3) $Ry = b$ (système à matrice triangulaire),

(4) ${}_{T}R.x = y$ (système à matrice triangulaire).

1. *Bornes pour les matrices d'erreur* [*voir* ([1]) et ([2])]. — Les règles classiques des opérations en virgule fixe

(5)
$$\begin{cases} \alpha \oplus \beta = \alpha + \beta, & \alpha \ominus \beta = \alpha - \beta, \\ \alpha \odot \beta = \alpha\beta + \varepsilon, & \alpha \,(\because)\, \beta = \alpha : \beta + \varepsilon', \quad \alpha^{\star} = \alpha^{\frac{1}{2}} + \varepsilon'', \end{cases}$$
$$|\varepsilon| \leq e, \quad |\varepsilon'| \leq e', \quad |\varepsilon''| \leq e''$$

conduisent aux relations suivantes :

$$r^{\star}_{ji} = \frac{1}{r^{\star}_{ii}}\left[a_{ij} - \sum r^{\star}_{ik} r^{\star}_{jk} + \sum \varepsilon_{ijk} + r^{\star}_{ii}\varepsilon'_{i}\right], \qquad \text{où} \quad \sum = \sum_{k=1}^{i-1}$$

(6)
$$r^{\star}_{ji} = \frac{1}{r^{\star}_{ii}}\left[a_{ij} + \delta a_{ij} - \sum r^{\star}_{ik} r^{\star}_{jk}\right] \qquad (j > i)$$

et

$$r^{\star}_{ii} = \left[a_{ii} - \sum r^{\star 2}_{ik} + \sum \varepsilon_{iik}\right]^{\frac{1}{2}} + \varepsilon''_{i} \,\#\, \left[a_{ii} + \sum \varepsilon_{iik} + 2 r^{\star}_{ii}\varepsilon''_{i} - \sum r^{\star 2}_{ik}\right]^{\frac{1}{2}}$$

(7)
$$r^{\star}_{ii} \,\#\, \left[a_{ii} + \delta a_{ii} - \sum r^{\star 2}_{ik}\right]^{\frac{1}{2}},$$

avec les inégalités

(8) $|\delta a_{ij}| \leq (i-1)\,e + \rho_i e'$ $\quad (\rho_i = r^{\star}_{ii} \,\#\, r_{ii}),$

(9) $|\delta a_{ii}| \leq (i-1)\,e + 2\rho_i e''$

Ces résultats se traduisent ainsi :

Théorème 1. — *La matrice calculée* $R^{\star}$ *satisfait l'égalité*

(10) $A + \delta A = R^{\star}.{}_{T}R^{\star},$

avec

(11) $|\delta A| < \Delta A = eM + e'M' + e''M'',$

les matrices M, M′, M″ *étant définies par*

(12) $M\begin{cases} m_{ij}=m_{ji}=(i-1) \\ (i\leqq j);\end{cases}$ $M'\begin{cases} m'_{ij}=m'_{ji}=\rho_i \\ m'_{ii}=0\end{cases}$ $(i<j)$; $M''\begin{cases} m''_{ij}=0 \\ m''_{ii}=\rho_i\end{cases}$ $(i\neq j)$.

En étudiant les calculs de remontée, correspondant aux systèmes (3) et (4), selon une technique identique à celle utilisée par Gastinel [1] et en supposant que les calculs de (3) et (4) sont exécutés avec une précision différente de celui de (2), on déduit le résultat suivant :

Théorème 2. — *La solution calculée* x^* *peut être considérée comme la solution exacte du système*

(13) $$(A+\partial A)\,x^*=b+\partial b,$$

avec

(14) $$\partial b=\partial_1 b+R^*\partial_1 y,$$

(15) $$|\partial_1 b|\leqq\Delta_1 b=e'_1\begin{vmatrix}\rho_1\\ \rho_2\\ \vdots\\ \rho_n\end{vmatrix}+e_1\begin{vmatrix}0\\ 1\\ \vdots\\ n-1\end{vmatrix},$$

(16) $$|\partial_1 y|\leqq\Delta_1 y=e'_1\begin{vmatrix}\rho_1\\ \rho_2\\ \vdots\\ \rho_n\end{vmatrix}+e_1\begin{vmatrix}n-1\\ \vdots\\ 1\\ 0\end{vmatrix}.$$

2. *Majoration de la norme euclidienne de* (x^*-x). — Les solutions x et x^* des systèmes (1) et (13) satisfont l'inégalité

(17) $$\|x^*-x\|\leqq\frac{1}{\sqrt{\mu_n}}\|\partial b\|+\frac{1}{\mu_n}N(\partial A)\,\|b\|\quad [\textit{voir}\ (^1)],$$

avec les notations

$$\|v\|^2=\sum_i v_i^2,\qquad N^2(M)=\sum_i\sum_j m_{ij}^2,$$

μ_n = plus petite valeur propre de ${}_TAA$.

Cette relation s'écrit, dans le cas présent,

(18) $$\|x^*-x\|\leqq\frac{1}{\lambda_n}\left[\|\Delta_1 b\|+\sqrt{\lambda_1}\|\Delta_1 y\|\right]+\frac{1}{\lambda_n^2}N(\partial A)\,\|b\|,$$

où λ_1 et λ_n désignent la plus grande et la plus petite valeur propre de A. Cette majoration se déduisant des propriétés des normes matricielles et vectorielles

$$\|\partial b\|\leqq\|\Delta_1 b\|+\|R^*.\Delta_1 y\|\leqq\|\Delta_1 b\|+\|R^*\|.\|\Delta_1 y\|\quad [\textit{voir}\ (^1),\ (^3)],$$

où $\|R^*\|=\sqrt{\mu_1}$; μ_1 = plus grande valeur propre de $R_T^*R^*$ [*voir* [1], [3]]; soit, dans le cas présent,

$$\|R^*\|\neq\sqrt{\lambda_1}\quad \text{d'après (10)}.$$

Le calcul explicite des différentes normes conduit au résultat final :

THÉORÈME 3. — *L'écart en norme de la solution exacte à la solution calculée du système satisfait l'inégalité*

$$(19)\quad \|x^* - x\| \leq \frac{\sqrt{2}}{\lambda_n^2} R_1 \|b\| e' + \frac{1+\sqrt{\lambda_1}}{\lambda_n} R'_1 e'_1 + \frac{1}{\lambda_n^2} R_2 \|b\| e + \frac{1+\sqrt{\lambda_1}}{\lambda_n} S_1 e_1 + \frac{2}{\lambda_n^2} R'_1 \|b\| e'',$$

où les termes en e' et e'_1 proviennent des divisions, ceux en e et e_1 des multiplications et le terme en e'' des racines carrées. Les différents coefficients sont donnés par les formules

$$(20)\quad \begin{cases} R_1^2 = \sum_{i=1}^{n-1} (n-i)\,\rho_i^2, & R_1'^2 = \sum_{i=1}^{n} \rho_i^2, \\ R_2^2 = \frac{1}{6} n(n-1)(n^2-n+1), & S_1^2 = \frac{1}{6}(n-1)\,n\,(2n-1). \end{cases}$$

Remarquons que si l'on opère les produits scalaires des formules (6), (7) avec accumulation des termes en double précision, R_2 passe de $\sim n^2/\sqrt{6}$ à n, ce qui réduit considérablement le terme en e qui est généralement prépondérant.

Comparaison avec la méthode de Gauss normale. — La majoration obtenue par Gastinel pour cette méthode [*voir* [1], p. 76] donne des résultats du même ordre de grandeur que ceux de (19), le terme en e étant même identique. La méthode de Cholesky comporte le terme supplémentaire en e'' provenant des erreurs dans les racines carrées, mais elle présente l'avantage (signalée dans la remarque) auquel ne peut prétendre la méthode de Gauss normale.

(*) Séance du 6 mai 1963.

[1] N. GASTINEL, *Matrices du second degré et normes générales en analyse numérique linéaire* (*Thèse*, Grenoble, 1960).

[2] J. H. WILKINSON, *Rounding errors in algebraic processes, Proceedings of International Conference on Information Processing*, UNESCO, 1959.

[3] A. S. HOUSEHOLDER, *J. Assoc. Comp. Mach.*, 5, 1958, p. 205-243.

(*Laboratoire de Calcul Numérique, Faculté des Sciences, Besançon.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Séries de Fourier aléatoirement bornées, continues, uniformément convergentes.* Note (*) de M. **Pierre Billard**, présentée par M. Jean Leray.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons vu que si la série

$$(1) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(nx + \Phi_n),$$

où les a_n sont supposés réels et fixés et où les phases Φ_n sont des variables aléatoires réelles centrées, indépendantes en bloc, équiréparties modulo 2π, est presque sûrement la série de Fourier d'une fonction bornée, elle est aussi presque sûrement la série de Fourier d'une fonction continue, et nous avons posé la question de savoir si la même conclusion est valable dans le cas où les Φ_n ne prennent que les valeurs 0 et π avec probabilité égale, c'est-à-dire dans le cas

$$(2) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(nx + \omega_n),$$

où

$$\omega_n = 0 \quad \text{ou} \quad \pi, \qquad \omega_n \in \Omega_n, \qquad (\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n, \ldots) \in \Omega = \prod_{j=1}^{\infty} \Omega_j.$$

Dans ([2]) nous avons résolu cette question dans des cas particuliers. Or supposons que (2) soit presque sûrement la série de Fourier d'une fonction bornée. Pour chaque $\varphi \in C$ fixé, C étant le cercle trigonométrique avec sa mesure ordinaire de Lebesgue, il en est de même des séries

$$(3) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin n\varphi \sin(nx + \omega_n) \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin n\varphi \cos(nx + \omega_n)$$

car changeant x en $x + \varphi$ dans (2), développant, puis changeant x en $-x$ et retranchant, nous obtenons la première série (3), et la seconde par contraction de (2) [*cf.* ([2]), corollaire des théorèmes 2 et 2′]. La première série (3) étant la conjuguée de la seconde, il s'ensuit [*cf.* ([2]), prop. A′] que ces séries sont presque sûrement des séries de Fourier de fonctions continues et, par contraction, il en est de même des séries

$$(4) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin^2 n\varphi \sin(nx + \omega_n) \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin^2 n\varphi \cos(nx + \omega_n)$$

qui sont donc presque sûrement uniformément convergentes [*cf.* ([2]), th. 2]. Pour chaque φ fixé, la seconde série (4) étant presque sûrement uniformément convergente, cette série a cette propriété dans le champ-produit $C \times \Omega$.

Ainsi, pour presque chaque suite $(\omega_n^0) \in \Omega$ fixée, elle a cette propriété dans le champ C. Fixons une telle suite (ω_n^0) et posons

$$G_N(\varphi) = \sup_{x, n > N} |s_{N,n}(x)|, \qquad \text{où} \quad s_{N,n}(x) = \sum_{p=N+1}^{n} a_p \sin^2 p\varphi \cos(px + \omega_p^0).$$

Pour presque chaque $\varphi \in C$, $\lim_{N \to \infty} G_N(\varphi) = 0$. De là, si $\varepsilon > 0$ est donné il existe N_ε et un ensemble mesurable $E \subset C$ tels que

$$(5) \qquad |E| \geqq \frac{1}{2}, \qquad \left[\sum_{p=N_\varepsilon+1}^{\infty} a_p^2 \right]^{\frac{1}{2}} \leqq \varepsilon, \qquad \varphi \in E \Rightarrow G_{N_\varepsilon}(\varphi) \leqq \varepsilon.$$

Fixons arbitrairement $x = x_0$, $N' > N_\varepsilon$ et $\lambda = \pm 1$. Nous avons

$$\varphi \in E \Rightarrow \lambda \sum_{p=N_\varepsilon+1}^{N'} a_p \sin^2 p\varphi \cos(px_0 + \omega_p^0) \leqq \varepsilon.$$

Exprimant $\sin^2 p\varphi$ avec $\cos 2p\varphi$ et intégrant sur E, il vient

$$(6) \quad \lambda \sum_{p=N_\varepsilon+1}^{N'} a_p \cos(px_0 + \omega_p^0) \leqq 2\varepsilon + \frac{\lambda}{|E|} \sum_{p=N_\varepsilon+1}^{N'} a_p \left(\int_E \cos 2p\varphi \, d\varphi \right) \cos(px_0 + \omega_p^0).$$

Utilisant $|\cos(px_0 + \omega_p^0)| \leqq 1$, l'inégalité de Schwarz, la formule de Parseval relative à la fonction caractéristique de E et (5), nous obtenons une majoration de la valeur absolue du dernier terme de (6) par 4ε, de sorte que, λ étant arbitrairement ± 1, (6) donne

$$(7) \qquad \left| \sum_{p=N_\varepsilon+1}^{N'} a_p \cos(px_0 + \omega_p^0) \right| \leqq 6\varepsilon,$$

$\varepsilon > 0$ étant arbitraire ainsi que $N' > N_\varepsilon$ et x_0, (7) montre la convergence uniforme de (2) pour $(\omega_n) = (\omega_n^0)$, qui est donc presque sûre dans Ω. Partant de la première série (4), nous obtenons la même conclusion pour les conjuguées de (2), donc aussi pour (1) et ses conjuguées [*cf.* ([2]), prop. A'].

Si inversement (1) est presque sûrement série de Fourier d'une fonction bornée, $[\Phi]$ étant le champ de probabilité, le changement de Φ_n en $\Phi_n - (\pi/2)$ montre la même propriété pour ses conjuguées. Nous avons la propriété dans $[\Phi] \times \Omega$ par changement de Φ_n en $\Phi_n + \omega_n$, et, en développant, changeant x en $-x$ et retranchant, pour

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos\Phi_n \cos(nx + \omega_n) \qquad \text{et} \qquad \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin\Phi_n \cos(nx + \omega_n),$$

donc aussi pour ces mêmes séries, dans Ω; les Φ_n étant fixées à des valeurs φ_n convenables. Contractant alors la première avec les $\cos\varphi_n$, la seconde avec les $\sin\varphi_n$ et ajoutant, la propriété apparaît pour (2).

THÉORÈME. — *Si la série* (2) *où les a_n sont réels et où les ω_n sont des variables aléatoires indépendantes en bloc, ne prenant que les valeurs* 0 *et* π *avec probabilité égale, est presque sûrement la série de Fourier d'une fonction bornée, elle est presque sûrement la série de Fourier d'une fonction continue.*

En outre, pour une suite (a_n) *donnée,* (1) *et* (2) *sont en même temps presque sûrement séries de Fourier de fonctions bornées.*

Remarque. — Nous retrouvons [*cf.* (3), th. 3, p. 11] le résultat de (4).

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3714.

(2) P. BILLARD, *Séries de Fourier aléatoirement bornées...* (sous presse).

(3) J. P. KAHANE, *Studia Math.*, 19, 1960, p. 1-25.

(4) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2515.

(*Faculté des Sciences de Montpellier.*)

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Conditions de choc pour un écoulement de magnétodynamique des fluides faiblement dissipatifs.* Note (*) de M. **Roger Peyret**, présentée par M. Henri Villat.

On étend au cas des écoulements non stationnaires de magnétodynamique des fluides de conductivité électrique finie les résultats obtenus par P. Germain et J.-P. Guiraud [(1), (2), (3)] pour les conditions de choc dans un écoulement non stationnaire de dynamique des gaz avec mécanismes dissipatifs.

1. On considère les écoulements non stationnaires avec onde de choc d'un fluide faiblement dissipatif, les phénomènes de dissipation étant dus à la viscosité, à la conductibilité thermique et à l'effet Joule. Les coefficients caractérisant ces différents effets sont supposés non nuls mais suffisamment petits de façon à pouvoir écrire des conditions de choc qui seront, dans cette Note, explicitées au premier ordre seulement en ε, ε étant un petit paramètre caractéristique de ces effets dissipatifs. Pour avoir une représentation générale du problème, nous supposons que ces effets sont de même importance : dans ces conditions, ε peut être pris égal à l'inverse d'un nombre de Reynolds (ordinaire ou magnétique).

2. La formulation du problème, les notations des différentes quantités (cinématiques et thermodynamiques) et la méthode suivie sont celles introduites par P. Germain et J.-P. Guiraud [(1), (2), (3)]. Notons cependant que les coefficients de viscosité μ et λ sont remplacés par λ_1 et λ_2 et rappelons que $\mathbf{U}$ est la vitesse absolue du fluide, $\mathbf{V}$ sa vitesse relative, $\mathbf{W}$ celle du choc.

Si $\mathbf{E}$ est le champ électrique, $\mathbf{B}$ l'induction magnétique et $\eta = (\mu^2 \sigma)^{-1}$ le coefficient caractérisant l'effet Joule (μ est la perméabilité magnétique, σ la conductivité électrique), les équations régissant les écoulements continus sont

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla . \rho \mathbf{U} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{U} + \nabla . \left\{ \rho \mathbf{U}\mathbf{U} + \left(p + \frac{B^2}{2\mu} \right) \mathfrak{I} + \varepsilon \mathfrak{T} - \frac{1}{\mu} \mathbf{B}\mathbf{B} \right\} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho \left(e + \frac{U^2}{2} \right) + \frac{B^2}{2\mu} \right\} + \nabla . \left\{ \rho \left(h + \frac{U^2}{2} \right) \mathbf{U} + \varepsilon (\mathfrak{T} . \mathbf{U} + \mathbf{q}) + \mathbf{E} \wedge \mathbf{B} \right\} = 0,$$

$$\nabla . \mathbf{B} = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \nabla \wedge \mathbf{E} = 0,$$

avec

$$\mathbf{E} = \varepsilon \eta \nabla \wedge \mathbf{B} - \mathbf{U} \wedge \mathbf{B}.$$

Ces équations sont invariantes dans un changement de repère galiléen et il sera aisé de voir que les conditions de choc le sont aussi.

3. En appliquant la méthode et en négligeant les termes d'ordre ε^2 on obtient les conditions de choc au premier ordre

$$[\rho v_3] = -\varepsilon\left\{\nabla_T.(\rho\mathbf{V}_T)^* + \overset{*}{\rho}\nabla.\mathbf{W} + \frac{\partial\overset{*}{\rho}}{\partial t}\right\},$$

$$\begin{aligned}
&\left[\left(p+\frac{B^2}{2\mu}\right)\mathbf{N} + \rho v_3\mathbf{V} - \frac{1}{\mu}b_3\mathbf{B}\right]\\
&\quad = \varepsilon\left\{\left[\lambda_2\mathbf{N}(\nabla.\mathbf{V}) + \lambda_1\left(\frac{\partial\mathbf{V}}{\partial x_3} + (\nabla\mathbf{V}).\mathbf{N}\right)\right]\right.\\
&\qquad - \nabla_T.\left(\rho\mathbf{V}_T\mathbf{V}_T - \frac{1}{\mu}\mathbf{B}_T\mathbf{B}_T\right)^* + \nabla_T\left(\lambda_2\frac{\partial\mathbf{V}_3}{\partial\zeta} - p - \frac{B_T^2}{2\mu}\right)^* - 2\chi_m\left(\lambda_2\frac{\partial\mathbf{V}_3}{\partial\zeta} - p - \frac{B_T^2}{2\mu}\right)^*\\
&\qquad + [\lambda_2\mathbf{N}(\nabla.\mathbf{W}) + \lambda_1(\nabla\mathbf{W}).\mathbf{N}]\\
&\qquad\qquad \left. - \frac{\partial}{\partial t}(\rho\mathbf{V}_T)^* - \overset{*}{\rho}\frac{\partial\mathbf{W}}{\partial t} - (\rho\mathbf{V}_T)^*(\nabla.\mathbf{W}) - (\rho\mathbf{V}_T)^*.\nabla\mathbf{W}\right\},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\left[\rho v_3\left(h + \frac{V^2}{2} + \frac{B^2}{\mu\rho}\right) - \frac{1}{\mu}b_3\mathbf{B}.\mathbf{V}\right]\\
&\quad = \varepsilon\left\{\left[k\frac{\partial T}{\partial x_3} + \lambda_2 v_3\nabla.\mathbf{V} + \lambda_1\mathbf{V}.\left(\frac{\partial\mathbf{V}}{\partial x_3} + (\nabla\mathbf{V}).\mathbf{N}\right) + \frac{\eta}{\mu}\mathbf{B}_T.\frac{\partial\mathbf{B}_T}{\partial x_3} - \frac{1}{\mu}(\nabla_T\wedge\mathbf{B},\mathbf{B},\mathbf{N})\right]\right.\\
&\qquad - \nabla_T.\left(\left(\rho\left(h + \frac{V^2}{2} + \frac{B^2}{\mu\rho}\right) - \lambda_2\frac{\partial v_3}{\partial\zeta}\right)\mathbf{V}_T\right)^*\\
&\qquad + \nabla_T.\left(\lambda_1 v_3\frac{\partial\mathbf{V}_T}{\partial\zeta} + \frac{1}{\mu}\mathbf{B}_T(\mathbf{B}.\mathbf{V}) - \frac{\eta}{\mu}b_3\frac{\partial\mathbf{B}_T}{\partial\zeta}\right)^*\\
&\qquad + [\lambda_2 v_3\nabla.\mathbf{W} + \lambda_1\mathbf{V}.(\nabla\mathbf{W}).\mathbf{N}]\\
&\qquad - \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\left(e + \frac{V^2}{2} + \frac{B^2}{\mu\rho}\right)\right)^* - (\rho\mathbf{V}_T)^*.\frac{\partial\mathbf{W}}{\partial t} - (\rho\mathbf{V})^*.(\nabla\mathbf{W}).\mathbf{V}^*\\
&\qquad \left. - \left(\rho\left(h + \frac{V^2}{2} + \frac{B^2}{\mu\rho}\right) - \lambda_2\frac{\partial v_3}{\partial\zeta}\right)^*\nabla.\mathbf{W} + \left(\lambda_1\frac{\partial\mathbf{V}_T}{\partial\zeta}\right)^*.(\nabla\mathbf{W}).\mathbf{N} + \frac{1}{\mu}\mathbf{B}^*.(\nabla\mathbf{W}).\mathbf{B}^*\right\},
\end{aligned}$$

$$[b_3] = -\varepsilon\nabla_T.\mathbf{B}_T^*,$$

$$[v_3\mathbf{B}_T - b_3\mathbf{V}_T] = \varepsilon\left\{[\eta(\nabla\wedge\mathbf{B})\wedge\mathbf{N}] + \nabla_T\wedge(\mathbf{V}_T\wedge\mathbf{B}_T)^* - \mathbf{B}_T^*(\nabla.\mathbf{W}) - \frac{\partial\mathbf{B}_T^*}{\partial t}\right\}.$$

4. Dans le cas où l'effet Joule serait négligeable devant les autres effets ($\eta = 0$), on trouverait les conditions de choc pour un fluide dissipatif infiniment conducteur. Si l'effet Joule est prépondérant, les conditions de choc au premier ordre s'obtiennent à partir des conditions écrites ci-dessus en y faisant $\lambda_1 = \lambda_2 = k = 0$. On voit que, même dans ce cas, il faut ajouter aux termes de discontinuité [...], des termes étoilés [*cf.* (2), (3)], traduisant les effets d'épaisseur de l'onde de choc, épaisseur liée à la grandeur du coefficient η. Il semble que ces termes dus à l'épaisseur du choc n'aient pas été pris en considération dans une analyse récente (4) de ce problème des conditions de choc dans un fluide parfait à conductivité électrique finie; alors que le fait de supposer σ fini implique une certaine épaisseur pour l'onde de choc qui ne peut plus être considérée comme une simple surface de discontinuité.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) P. Germain et J.-P. Guiraud, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1965.

(2) P. Germain et J.-P. Guiraud, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1101.

(3) P. Germain et J.-P. Guiraud, Publ. ONERA, nº 105, 1962.

(4) J. B. Helliwell et D. C. Pack, *Phys. of Fluids*, 5, 1962, p. 738.

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *L'écoulement d'un gaz conducteur en présence des profils minces.* Note (*) de M. **Lazare Dragoș**, présentée par M. Henri Villat.

Dans cette Note nous considérons l'écoulement d'un gaz fortement ionisé et compressible, autour des profils minces, en présence d'un champ magnétique. On suppose que l'écoulement du gaz est uniforme à l'infini, où la vitesse a la direction de l'axe Ox et le module U; on suppose également que le champ magnétique est homogène, d'intensité H_0 et qu'il a la même orientation que la vitesse de l'écoulement.

Le gaz en mouvement rencontre un profil mince d'équation

$$y = Y(x) \qquad (-1 \leqq x \leqq 1), \tag{1}$$

qui perturbera l'écoulement du gaz et le champ magnétique. W. R. Sears et E. L. Resler Jr [1] ont montré que, dans ce cas, l'apparition des courants de surface dans le profil est possible. Nous allons étudier l'écoulement du gaz dans ces conditions.

Désignons par $\mathbf{v}$, $\mathbf{h}$, p, ρ, $\mathbf{E}$, les variables de perturbation correspondantes. Elles satisferont, dans le domaine occupé par le fluide, les équations suivantes (de la théorie linéarisée)

$$\frac{d\rho}{dt} + \operatorname{div}\mathbf{v} = 0, \qquad \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \frac{1}{A^2}\left(\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial x} - \operatorname{grad} h_x\right), \tag{2}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{h} = 0, \qquad \frac{d\mathbf{h}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} - \mathbf{i}\operatorname{div}\mathbf{v} + \frac{1}{R_M}\Delta\mathbf{h}, \qquad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \tag{3}$$

On suppose que le gaz est caractérisé au point de vue thermodynamique par l'équation d'état $p = \rho RT$. Si la température absolue du gaz n'est pas suffisamment haute pour que l'énergie d'irradiation soit négligée, alors l'équation de l'énergie donne, dans la théorie linéaire $M^2(dp/dt) = d\rho/dt$.

Nous avons utilisé les notations suivantes :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}, \qquad R_M = 4\pi\mu\sigma LU, \qquad M = \frac{U}{c_\infty}, \qquad A = \frac{U}{V_A}, \qquad V_A = H_0\sqrt{\frac{\mu}{4\pi\rho_\infty}}, \tag{4}$$

μ étant la perméabilité magnétique du gaz, σ la conductivité électrique, L une longueur caractéristique égale à la demi-corde du profil, c_∞ la célérité du son à l'infini (dans le courant non perturbé), V_A la vitesse d'Alfvén et $\mathbf{i}$ le vecteur unitaire de l'axe Ox.

Nous avons également

$$\lim_{|r|\to\infty} (\mathbf{v}, \mathbf{h}, p, \rho) = 0, \qquad r = \sqrt{x^2 + y^2}. \tag{5}$$

Nous allons considérer le cas de l'écoulement permanent et plan.

Le système (2), (3) admet la solution générale suivante :

$$
(6)\quad
\begin{cases}
u(x, \pm y) = \dfrac{1}{A^2\sqrt{2\pi}}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\dfrac{r_\pm}{\lambda^2\beta^2 - r^2}C_\pm(\lambda)\,e^{r_\pm y}\right.\\
\qquad\qquad\left.+\dfrac{s_\pm}{\lambda^2\beta^2 - s^2}D_\pm(\lambda)\,e^{s_\pm y}\right]e^{-i\lambda x}\,d\lambda + \dfrac{\partial\varphi}{\partial x} = u_P + \dfrac{\partial\varphi}{\partial x},\\
v(x, \pm y) = \dfrac{1}{A^2\sqrt{2\pi}}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\dfrac{i\lambda}{\lambda^2\beta^2 - r^2}C_\pm(\lambda)\,e^{r_\pm y}\right.\\
\qquad\qquad\left.+\dfrac{i\lambda}{\lambda^2\beta^2 - s^2}D_\pm(\lambda)\,e^{s_\pm y}\right]e^{-i\lambda x}\,d\lambda + \dfrac{\partial\varphi}{\partial y} = v_P + \dfrac{\partial\varphi}{\partial y},\\
h_x(x, \pm y) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\dfrac{r_\pm}{\lambda^2 - r^2}C_\pm(\lambda)\,e^{r_\pm y}\right.\\
\qquad\qquad\left.+\dfrac{s_\pm}{\lambda^2 - s^2}D_\pm(\lambda)\,e^{s_\pm y}\right]e^{-i\lambda x}\,d\lambda + \dfrac{\partial\psi}{\partial x} = h_{xR} + \dfrac{\partial\psi}{\partial x},\\
h_y(x, \pm y) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\dfrac{i\lambda}{\lambda^2 - r^2}C_\pm\,e^{r_\pm y}\right.\\
\qquad\qquad\left.+\dfrac{i\lambda}{\lambda^2 - s^2}D_\pm(\lambda)\,e^{s_\pm y}\right]e^{-i\lambda x}\,d\lambda + \dfrac{\partial\psi}{\partial y} = h_{yR} + \dfrac{\partial\psi}{\partial y}.
\end{cases}
$$

La solution, qui correspond au signe $+$, est valable dans le demi-plan $y > 0$ et la solution qui correspond au signe $-$, est valable dans le demi-plan $y < 0$. Les fonctions φ et ψ satisfont aux équations suivantes :

$$
(7)\qquad (1 - M^2)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} = 0, \qquad \Delta\psi = 0, \qquad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}.
$$

L'écoulement du gaz est tourbillonnaire. La partie potentielle de la vitesse a la même forme que dans l'Aérodynamique classique. La partie rotationnelle de la vitesse provient de l'interaction du champ magnétique avec l'écoulement du gaz. Elle disparaît lorsqu'on fait $A \to \infty$ (on a $\lim u_P,\ v_P = 0$).

Dans l'expression (6) de la solution générale nous avons utilisé les notations suivantes :

$$
(8)\quad
\begin{cases}
r_\pm = \mp\left[\dfrac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}\right]^{\frac{1}{2}}, \qquad s_\pm = \mp\left[\dfrac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}\right]^{\frac{1}{2}},\\
r_\pm^2 = r^2,\ s_\pm^2 = s^2, \qquad \beta^2 = 1 - M^2,\\
a = \dfrac{A^2}{R_M}, \qquad b = (A^2 + M^2 - 1)\,i\lambda + A^2(M^2 - 2)\dfrac{\lambda^2}{R_M},\\
c = (A^2 - 1)(M^2 - 1)\,i\lambda^3 - A^2(M^2 - 1)\dfrac{\lambda^4}{R_M}.
\end{cases}
$$

Dans nos considérarions on a exclu le cas des écoulements transsoniques $M \cong 1$.

En employant la loi d'Ohm, on déduit :

$$
(9)\qquad \left.\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right|_{y=\pm 0} = \left.\frac{\partial\psi}{\partial y}\right|_{y=\pm 0}.
$$

Conditions aux limites. — Si le profil a une courbure petite, on obtient à l'aide de l'équation (1) :

$$(10)\qquad v_P(x, \pm 0) + \left.\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right|_{y=\pm 0} = Y'(x) \qquad (-1 \leqq x \leqq 1).$$

En tenant compte de l'existence des courants de surface, on a

$$(11)\qquad \begin{cases} h_x(x, -0) - h_x(x, +0) = 4\pi i(x) & (-1 \leqq x \leqq 1), \\ h_y(x, -0) - h_y(x, +0) = 0, \end{cases}$$

$i(x)$ étant la densité du courant de surface dans la direction de l'axe Oz.

En utilisant les notations

$$(12)\qquad \begin{cases} I(\lambda) = -\dfrac{\dfrac{1}{R_M} - \dfrac{i\lambda}{\lambda^2 - r^2} + \dfrac{\beta^2}{A^2}\dfrac{i\lambda}{\lambda^2\beta^2 - r^2}}{\dfrac{1}{R_M} - \dfrac{i\lambda}{\lambda^2 - s^2} + \dfrac{\beta^2}{A^2}\dfrac{i\lambda}{\lambda^2\beta^2 - s^2}}, \\[2ex] K_\pm(x) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} J_\pm(\lambda)\, e^{-i\lambda x}\, d\lambda, \qquad J_\pm(\lambda) = \dfrac{\dfrac{i\lambda\beta^2}{A^2}\left[\dfrac{1}{\lambda^2\beta^2 - r^2} + \dfrac{I(\lambda)}{\lambda^2\beta^2 - s^2}\right]}{\left[\dfrac{r_\pm}{\lambda^2 - r^2} + \dfrac{s_\pm I(\lambda)}{\lambda^2 - s^2}\right]} \end{cases}$$

et les conditions aux limites (10) et (11), nous sommes conduit aux résultats suivants :

$$(13)\qquad C_+(\lambda) = C_-(\lambda), \qquad D_+(\lambda) = D_-(\lambda), \qquad D_\pm(\lambda) = I(\lambda)\, C_\pm(\lambda);$$

$$(14)\qquad \left[\frac{r_+}{\lambda^2 - r^2} + \frac{s_+ I(\lambda)}{\lambda^2 - s^2}\right] C(\lambda) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-1}^{+1} \left.\frac{\partial \psi}{\partial x}\right|_{y=+0} e^{i\lambda x}\, dx + \sqrt{2\pi}\int_{-1}^{+1} i(x)\, e^{i\lambda x}\, dx;$$

$$(15)\qquad \left.\frac{\partial \psi}{\partial y}\right|_{y=\pm 0} - Y'(x) = \pm\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-1}^{+1} \left.\frac{\partial \psi}{\partial x}\right|_{\substack{x=\alpha \\ y=\pm 0}} K(x - \alpha)\, d\alpha \qquad (-1 \leqq x \leqq 1);$$

$$(16)\qquad \left.\frac{\partial \psi}{\partial x}\right|_{y=\pm 0} = 0 \qquad (-\infty < x < -1;\ 1 < x < \infty).$$

Nous avons noté $C(\lambda) = C_+(\lambda)$, $K(x) = K_+(x)$. Ces résultats déterminent entièrement le problème envisagé. En effet, en déterminant la fonction harmonique ψ, qui satisfait aux conditions aux limites (15) et (16), on déduit $C(\lambda)$ de (14) et ensuite on obtient $C_\pm(\lambda)$, $D_\pm(\lambda)$ de (13). Par conséquent, la partie rotationnelle du champ des vitesses et celle du champ magnétique sont ainsi connues.

La détermination de la fonction φ, solution de l'équation (7), se fait à l'aide de la relation (9), soit par le procédé de Glauert et Prandtl, dans le cas des écoulements subsoniques, soit par la méthode d'Ackeret, dans le cas des écoulements supersoniques.

On s'aperçoit également que la présence des courants de surface influence seulement la partie rotationnelle du champ des vitesses, c'est-à-dire la partie qui provient de l'interaction du champ magnétique et de l'écoulement, et bien entendu, la pression, car de (2) on déduit $p = -u$.

Enfin, le problème aux limites (15), (16) se réduit à l'équation intégrale de Fredholm :

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = F(x) + \int_{-1}^{+1} \frac{\partial\psi}{\partial x}\bigg|_{x=\alpha} N(x, \alpha)\, d\alpha \qquad (-1 \leqq x \leqq 1), \tag{17}$$

en posant

$$\left\{\begin{aligned} F(x) &= \frac{1}{\pi} \sqrt{(x+1)(1-x)} \int_{-1}^{+1} \frac{Y'(t)}{\sqrt{(t+1)(1-t)}} \frac{dt}{x-t}, \\ N(x, \alpha) &= \frac{1}{\pi\sqrt{2\pi}} \sqrt{(x+1)(1-x)} \int_{-1}^{+1} \frac{K(t-\alpha)}{\sqrt{(t+1)(1-t)}} \frac{dt}{x-t}, \end{aligned}\right. \tag{18}$$

les intégrales de (18) étant prises en valeur principale au sens de Cauchy.

(*) Séance du 6 mai 1963.
(1) *J. Fluid. Mec.*, 5, 1959, p. 257.

(*Université de Bucarest, Faculté de Mathématique et Mécanique, str. Academiei, 14, Bucarest, Roumanie.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de* Nova Herculis 1963 *dans le visible et l'ultraviolet.* Note (*) de Mlle **Marie Bloch** et M. **Daniel Chalonge**, transmise par M. Jean Dufay.

Évolution du spectre du 11 février au 15 avril. Après les éléments de faible potentiel d'ionisation observés les premiers jours, H I, O I, N I, O II, N II, Fe II, on en voit apparaître de potentiels plus élevés, O III, N III, O IV, N IV, C IV. Les raies de transitions interdites de O I et N II sont visibles dès les premières observations, celles de O III, le 11 avril. Description de la structure des absorptions.

1. Depuis le 11 février le spectre de *Nova Herculis* a été observé, avec la collaboration de plusieurs de nos collègues, à l'Observatoire de Haute Provence. Nous avons utilisé, pour cela, le spectrographe du foyer coudé du télescope de 193 cm (dispersions : 9,7 et 20 Å/mm dans le bleu et 12,4 et 25 Å/cm dans le rouge), le spectrographe à un prisme de flint associé au télescope newtonien de 120 cm (dispersion : 76 Å à H_γ) et le spectrographe à deux prismes de quartz et châssis oscillant monté sur le foyer Cassegrain du télescope de 80 cm (dispersion : 220 Å/mm à H_γ). Nous ne parlons pas ici des clichés obtenus dans le proche infrarouge — longueurs d'onde supérieures à H_α — qui ont fait l'objet d'une Note précédente [1].

Nous avons réuni ainsi plus de 250 spectrogrammes qui nous permettront d'étudier le spectre depuis 3100 Å jusqu'à H_α et de faire des mesures de spectrophotométrie. Nous donnerons ici un bref aperçu de ces premières observations.

2. Le spectre de cette nova présente, sur un fond continu intense de nombreuses émissions, très larges, bordées du côté des courtes longueurs d'onde par des absorptions. Le centre des émissions n'est pas sensiblement déplacé, les absorptions le sont fortement et varient de structure; nous décrirons plus loin leurs changements.

Aux premiers jours de nos observations, les principales raies présentes sont celles de :

H I, la série de Balmer est visible jusqu'à H_{20} et ne semble pas suivie d'un continuum en émission;

Ca II, 3 933 Å;

O I, identifié surtout par les multiplets (9) 6 454-6 456 Å et (10) 6156-6158 Å, et dont la présence a été nettement décelée par de très fortes raies dans l'infrarouge;

N I, 5 617, 5 623, 6 482, 6 485 Å et qui donne aussi des multiplets intenses dans l'infrarouge;

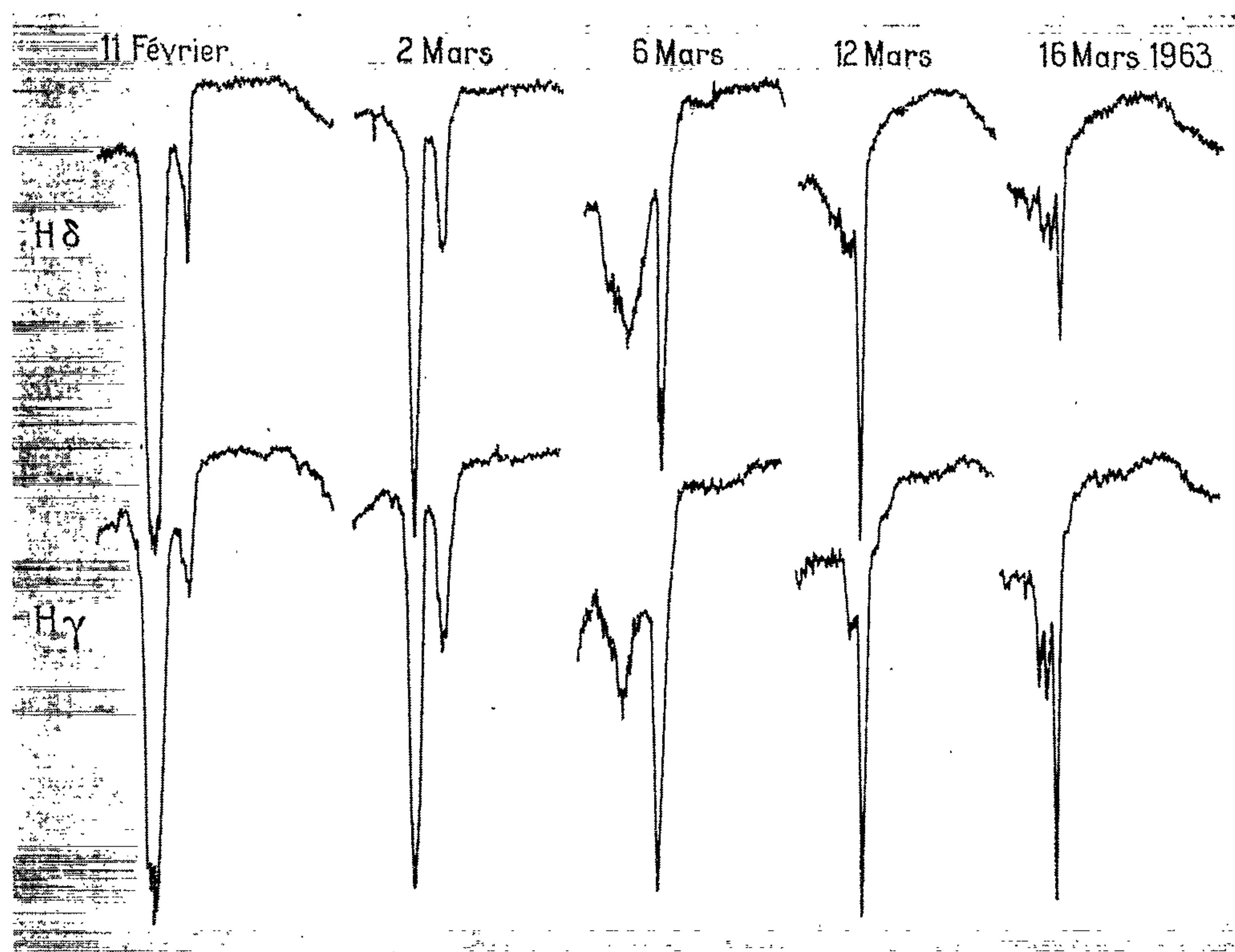
O II, caractérisé par les raies 3134, 3138, 3 288, 3 307, 4 469, 4 471, 4 590, 4 596 Å, sans mentionner les raies qui sont superposées à celles d'autres éléments;

N II, 3 995, 4 041, 4 432, 4 803 Å et les multiplets non résolus (3) 5 666-5 730 Å et (28) 5 940-5 932 Å;

Fe II, qui donne de très nombreuses raies parmi lesquelles on peut citer 3135, 3177, 3194, 3196, 3 214, 3 244, 3 469, 4 173, 4 233, 4 549, 4 924, 5 018, 5169, 5 317 Å;

He I, qui montre seulement la raie 5 876 Å.

Deux émissions à 6 300 et 6 364 Å décèlent la présence des transitions interdites de O I. Pourtant ces deux raies ont une intensité de même ordre, alors que le rapport théorique de 6 300/6 364 est d'environ 3. On peut donc



Variations de la structure des raies d'absorption.

penser qu'à la seconde s'ajoute le doublet de Si II, 6 347-6 371 Å, dont le potentiel d'ionisation est très voisin de celui des autres éléments observés. Ceci est encore confirmé par le fait que la raie 6 364 Å est un peu plus large que 6 300 Å.

On trouve également, dès les premiers jours, la raie 5 755 Å de [N II], tandis que les raies nébulaires ne peuvent être séparées de H_α en raison de la grande largeur des émissions.

Les raies fines, non déplacées, d'origine interstellaire de Ca II, 3 933 Å et de Na I, 5 890-5 896 Å sont présentes.

3. Les clichés à grande dispersion pris au spectrographe coudé du télescope de 193 cm permettent de mesurer avec précision les absorptions.

Chacune des émissions de l'hydrogène, de Ca II et de Fe II est bordée du côté violet de deux absorptions : le 11 février la composante la plus intense et la plus large traduit une vitesse radiale de — 1440 km/s et la plus faible montre une vitesse de — 850 km/s. Au cours des jours suivants, la première de ces composantes devient moins intense et son déplacement grandit : il est de — 1580 km/s le 28 février, — 1605 km/s le 2 mars, — 1655 km/s le 3 mars, — 1610 km/s le 4 mars, — 1770 km/s le 6 mars; elle est alors très large, diffuse, et a disparu le 12 mars. L'intensité de la seconde composante augmente, au contraire. Sa vitesse radiale est de — 1125 km/s le 28 février et les 2, 3 et 4 mars, — 1160 km/s le 6 mars. A cette date, elle est beaucoup plus forte que l'autre raie. Les 12 et 16 mars, sa vitesse radiale est — 1150 km/s et, le 16, elle est accompagnée de trois autres petites raies à — 1350, — 1500 et — 1770 km/s.

Sur la figure jointe, les enregistrements microphotométriques de H_γ et H_δ montrent ces variations.

4. Au cours du mois de mars, le spectre se modifie.

L'intensité des raies de Fe II diminue tandis que celle de He I augmente;

He II montre la raie 4 686 Å, encore faible;

O III se manifeste vers le 10 mars, surtout dans l'ultraviolet avec les raies 3 261, 3 265, 3 267, 3 415, 3 444 Å;

N III donne les raies 3 354, 3 366 et 3 374 Å. Dans le visible, il est plus difficile à déceler. Les raies 4 641 et 4 634 Å sont comprises dans une très large émission composée surtout de nombreuses raies intenses de O II et de N II entre 4 591 et 4 649 Å. La raie 4 097 Å ne peut être séparée de H_δ en raison de la largeur des émissions;

N IV présente, vers le 10 mars, le multiplet 3 479-3 483-3 485 Å;

C IV, le doublet 5 802-5 812 Å;

O IV, le multiplet 3 404-3 412-3 414 Å;

la raie 5 755 Å de [N II] devient très intense.

Enfin, après une interruption des observations due au mauvais temps, du 2 au 11 avril, on voit apparaître, fortes déjà, les trois raies de [O III], à 4 363, 4 959 et 5 007 Å, ainsi que le doublet de C II à 4 267 Å.

Ainsi que l'a signalé Dean B. Mc Laughlin (2), cette nova montre une grande similitude avec *Nova Geminorum* 1912.

(*) Séance du 29 avril 1963.
(1) Y. Andrillat et M. Bloch, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3961.
(2) Dean B. Mc Laughlin, *Sky and Telescope*, 25, 1963, p. 206.

(*Observatoires de Haute Provence, de Lyon et de Paris.*)

RELATIVITÉ — *Sur l'équation de Klein-Gordon en Relativité générale.* Note (*) de M. **Enrique Tirapegui**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On étudie les conséquences de l'existence de solutions non triviales de l'équation de Klein-Gordon pour la particule de spin nul et masse non nulle. L'interaction avec le champ gravitationnel rend impossible l'existence de certaines solutions particulières.

L'équation de Klein-Gordon en spin o et masse m s'écrit

$$g^{\alpha\beta}\nabla_\alpha \partial_\beta \Phi = -m^2\Phi \qquad (\hbar = c = 1).$$

En posant $\Phi = \psi\, e^{i\theta}$, ψ et θ fonctions à valeurs réelles, on obtient

(1) $$\Delta_2\psi = (\Delta_1\theta - m^2)\psi,$$

(2) $$\nabla^\alpha(\Psi^2\partial_\alpha\theta) = 0,$$

où

$$\Delta_2\theta \equiv g^{\alpha\beta}\nabla_\alpha\partial_\beta\theta \qquad \text{et} \qquad \Delta_1\theta \equiv g^{\alpha\beta}\partial_\alpha\theta\,\partial_\beta\theta.$$

Nous dirons qu'il existe une solution non triviale de l'équation de Klein-Gordon si les fonctions ψ et θ de classe C^2 à valeurs réelles, $\psi \neq 0$, $\theta \neq 0$, satisfont les équations (1) et (2).

Le système

(3) $$\nabla_\beta r_\alpha = \nabla_\alpha r_\beta,$$

(4) $$\Delta_2\psi = (r^2 - m^2)\psi,$$

(5) $$\nabla^\alpha(\psi^2 r_\alpha) = 0$$

se réduit à (1), (2) pour $r_\alpha = \partial_\alpha\theta$.

En posant $\varphi_\alpha = \psi^2 r_\alpha$ dans l'identité

$$R_{\alpha\beta}\varphi^\alpha = \nabla^\alpha\nabla_\beta\varphi_\alpha - \nabla_\beta\nabla_\alpha\varphi^\alpha,$$

on obtient

(6) $$\psi^2[R_{\alpha\beta}r^\alpha r^\beta + (\nabla^\alpha r_\alpha{}^2) + \nabla_\alpha r_\beta\nabla^\alpha r^\beta] = \nabla_\alpha\partial_\beta\psi^2 . r^\alpha r^\beta + \frac{1}{2}\nabla^\alpha\psi^2.\partial_\alpha(r_\beta r^\beta) + \frac{1}{2}\psi^2\nabla^\alpha[\partial_\alpha(r_\beta r^\beta)].$$

Nous étudions le cas particulier

(7) $$r_\alpha r^\alpha = r^2 = \text{Cte} \geq 0,$$

(6) se réduit à

(8) $$\psi^2[R_{\alpha\beta}r^\alpha r^\beta + \nabla_\alpha r_\beta\nabla^\alpha r^\beta] = -\nabla^\alpha(\psi^2 r_\alpha.\nabla^\gamma r_\gamma).$$

Si nous considérons $\psi = \text{Cte}$, (8) donne, en utilisant (5),

(9) $$R_{\alpha\beta}r^\alpha r^\beta + \nabla_\alpha r_\beta\nabla^\alpha r^\beta = 0.$$

En considérant un repère orthonormé en un point $x \in V_4$, on démontre [1].

LEMME 1. — *Si r_α est un vecteur de V_4 tel que*

$$r_\alpha r^\alpha = \text{Cte} > 0, \qquad \nabla_\alpha r_\beta = \nabla_\beta r_\alpha,$$

on a $\nabla_\alpha r_\beta \nabla^\alpha r^\beta \geqq 0$, *l'égalité si et seulement si* $\nabla_\alpha r_\beta = 0$ (α, $\beta = 0, 1, 2, 3$).

Pour étudier $R_{\alpha\beta} r^\alpha r^\beta$ nous supposons l'Univers décrit par un schéma fluide parfait-champ électromagnétique, on a (1) le

LEMME 2. — *Dans un Univers décrit par un schéma fluide parfait-champ électromagnétique avec constante cosmologique* $K \leqq 0$, *pour tout vecteur* r_α *temporel on a* $R_{\alpha\beta} r^\alpha r^\beta \geqq 0$. *Égalité si et seulement si* $\rho = 0$, $p = 0$, $K = 0$, $F_{\alpha\beta} = 0$; *en particulier*, $R_{\alpha\beta} = 0$.

En utilisant les lemmes 1 et 2 pour l'expression (9), on trouve $R_{\alpha\beta} = 0$, $\nabla_\alpha r_\beta = 0$; comme $r_\alpha r^\alpha \neq 0$, on a donc $R_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$, ce qui correspond à un Univers vide. Nous avons donc le

THÉORÈME 1. — *Dans un Univers décrit par un schéma fluide parfait-champ électromagnétique avec* $K \leqq 0$, *il ne peut exister un vecteur* r_α *satisfaisant les équations* (3), (4) *et* (5) *avec* $\psi = \text{Cte}$, $m^2 > 0$.

A fortiori nous ne pouvons pas avoir une solution non triviale de l'équation de Klein-Gordon avec $\psi = \text{Cte}$ et $m_2 > 0$. Les résultats sont différents si $m = 0$ (2).

Revenons à (8); si l'Univers est compact, orientable, nous obtenons en intégrant les deux membres sur toute la variété et en utilisant la formule de Stokes

$$(10) \qquad \int_{V_4} \psi^2 [R_{\alpha\beta} r^\alpha r^\beta + \nabla_\alpha r_\beta \nabla^\alpha r^\beta] \, dV = 0.$$

Si l'Univers est décrit par un schéma fluide parfait-champ électromagnétique, les lemmes 1 et 2 montrent que si $r_\alpha r^\alpha = \text{Cte} > 0$, et $K \leqq 0$, nous avons nécessairement

$$\rho = 0, \qquad p = 0, \qquad K = 0, \qquad F_{\alpha\beta} = 0, \qquad R_{\alpha\beta} = 0, \qquad \nabla_\alpha r_\beta = 0,$$

donc aussi $R_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$, comme ceci n'est pas possible nous obtenons le

THÉORÈME 2. — *Dans un Univers compact, orientable, décrit par un schéma fluide parfait-champ électromagnétique*, $K \leqq 0$, *il ne peut exister un vecteur* r_α *satisfaisant*

$$\nabla_\alpha r_\beta = \nabla_\beta r_\alpha, \qquad \nabla^\alpha (\psi^2 r_\alpha) = 0, \qquad \text{avec} \quad r_\alpha r^\alpha = \text{Cte} > 0,$$

a fortiori nous ne pouvons pas avoir une solution non triviale de l'équation de Klein-Gordon avec $\Delta_1 \theta = \text{Cte} > 0$.

On peut obtenir des résultats analogues (1) en faisant l'hypothèse $\psi^2 \sqrt{\Delta_1 \theta} = \text{Cte}$ qui traduit l'expression de la densité de probabilité P de la relativité restreinte

$$P = \frac{i}{2m} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial t} \Phi^* - \Phi \frac{\partial \Phi^*}{\partial t} \right] = \frac{1}{m} \psi^2 \partial_0 \theta$$

pour le temps propre τ puisque $\partial\theta/\partial\tau = \sqrt{\Delta_1\theta}$. Le vecteur $\vec{j}$ de la relativité restreinte

$$\vec{j} = \frac{1}{2mi}[\Phi^*\nabla\Phi - \Phi\nabla\Phi^*],$$

avec P comme quatrième composante, donne le vecteur $(1/m)\,\psi^2\,\partial_\alpha\theta$ de V_4, l'équation (2) étant l'équation de continuité.

On peut donc dire que l'interaction avec le champ gravitationnel rend impossible l'existence d'ondes avec $\psi = \text{Cte}$, ou avec $\Delta_1\theta = \text{Cte} > 0$ si l'Univers est supposé compact et orientable.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) E. Tirapegui, *Thèse*, Instituto de Ciencias Universidad de Chile.

(2) A. Avez, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3408.

THERMODYNAMIQUE. — *La compression adiabatique d'un gaz, quand elle est brutalement appliquée, et à un taux élevé.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La Physique classique élémentaire nous a habitués à considérer des phénomènes, décrits en soi et indépendants (réflexion de la lumière, chute ohmique de potentiel, etc.), alors qu'il faudrait plutôt voir le monde physique obéir à quelques équations différentielles dont les phénomènes soi-disant distincts constitueraient les solutions correspondant à des conditions aux limites particulières. C'est ainsi que des notions traditionnelles doivent être dépouillées de leur excessive simplicité qui ne se manifestera qu'une fois « le régime établi » dans l'espace ou dans le temps. Par exemple, lorsqu'un conducteur non transparent reçoit un rayonnement électromagnétique, il n'y a conduction thermique qu'une fois traversée une couche dont l'absorption transforme en chaleur l'énergie rayonnée, ce qui superpose [1] à la résistance thermique normale une résistance apparente de contact (fonction de l'opacité et peut-être de l'intensité du rayonnement). De même, la progression de la chaleur dans un milieu résultant, à une microéchelle, d'un phénomène mécanique présentant, donc, de l'inertie caractérisée par une constante de temps (très petite) τ, nous avons montré [2] qu'il fallait, dans l'équation de Fourier, corriger la densité de flux φ, effet d'un gradient de température, dont l'apparition n'est pas instantanée, sous la forme $[\varphi + \tau\,(d\varphi/dt)]$, ce qui donne à l'équation de la chaleur la forme, bien plus satisfaisante, de l'équation des télégraphistes.

C'est dans ces conditions que nous nous sommes penché sur le problème de la compression adiabatique d'un gaz. La compression doit engendrer de la chaleur, mais n'oublions pas que cette chaleur est de l'énergie cinétique entièrement décoordonnée. Une compression brutale n'aura d'abord pour effet que d'augmenter, avec un certain ordre, le nombre des molécules par unité de volume. La nouvelle distribution des vitesses qui tend à s'établir et qui doit se marquer par une nouvelle décoordination, ne viendra que progressivement; la chaleur de compression n'apparaîtra donc, ainsi que l'élévation de température et l'accroissement de pression corrélatifs, qu'avec une lenteur dont nous rendons compte par une constante de temps τ, en remplaçant, dans les équations commandant la pression p, p par $[p + \tau\,(dp/dt)]$. De sorte qu'au lieu de déduire, des deux équations de la Thermodynamique :

$$C\,dT - v\,dp = 0, \qquad c\,dT + p\,dv = 0,$$

l'équation de Laplace par élimination de dT, nous écrirons

$$p + \tau\frac{dp}{dt} = \left[p_0 + \tau\left(\frac{dp}{dt}\right)_0\right]\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma}.$$

(C/c est remplacé par γ). Pour simplifier la discussion, nous supposerons que la variation de volume, origine de la compression, s'effectue suivant l'exponentielle e^{-at}; elle ne durera que le temps très court θ, et le volume atteint sera M fois plus petit que v_0. L'effet thermique étant initialement nul, la valeur initiale de dp/dt est ap_0. L'équation différentielle donnant la pression s'intègre en

$$p = p_0 \frac{1 + a\tau}{1 + \gamma a\tau} e^{a\gamma t} - (\gamma - 1) p_0 \frac{a\tau}{1 + \gamma a\tau} e^{-\frac{t}{\tau}},$$

soit, sensiblement

$$p = p_0 e^{a\gamma t} \frac{1 + a\tau}{1 + \gamma a\tau}. \qquad (1)$$

Ceci montre qu'au temps $t = \theta$ (c'est la pression réalisée en fin de compression qui se maintient ensuite) la pression est celle indiquée par la théorie classique, mais réduite selon $(1 + a\tau)/(1 + \gamma a\tau)$.

La pression est donc d'autant plus réduite que γ est plus grand : l'effet sera donc surtout visible avec les gaz monoatomiques. Ajoutons — ce qui renforce l'effet de la monoatomicité — que, de toute manière, la décoordination des vitesses par les chocs sera d'autant plus difficile, donc d'autant plus lente, que la molécule sera plus simple.

Une étude rudimentaire des chocs conduit à attribuer à τ l'ordre de grandeur du millième de seconde. La durée θ sera normalement de quelques millièmes de seconde. En admettant que le volume ait été réduit 10 fois (M = 10), que θ vaille 5τ, et que le gaz soit monoatomique, on trouve que la pression atteinte n'est que la fraction 0,825 de ce qu'on attendait. Dans les mêmes conditions, avec une molécule triatomique ($\gamma = 4/3$), on trouverait la fraction 0,907. La discussion complète est facile par la formule (1).

Quant à la température réalisée, il est plausible de la déduire de la pression par l'équation d'état des gaz.

Alors que l'expérience vérifiait parfaitement les formules de la Thermodynamique lorsque la compression est faible et lentement appliquée, il semble bien résulter de diverses mesures que des compressions brutales, surtout avec les gaz monoatomiques, aient conduit à des valeurs de la pression plus faibles, à peu près dans les proportions indiquées, que ne le voudrait la théorie classique.

Une Note antérieure ([3]) a d'ailleurs montré que l'abaissement de pression, corrélatif d'un refroidissement par la paroi, devait être normalement insignifiant.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2190. C'est probablement le seul cas où les résistances de contact, décrites sous le nom d'effet Jacq, aient une existence certaine.

([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3154. Il faut noter que ces considérations rudimentaires semblent constituer, actuellement, la seule manière correcte d'arriver à cette équation des télégraphistes.

([3]) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2481.

THÉORIE DES PLASMAS. — *Pénétration d'un faisceau neutralisé ions-électrons dans une barrière magnétique. Condition portant sur le gradient du champ magnétique.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dolique**, présentée par M. Louis de Broglie.

Tentant d'étudier théoriquement (par une analyse des trajectoires individuelles), la pénétration d'un faisceau neutralisé ions-électrons dans une barrière magnétique, on a établi, dans une Note précédente ([1]), des conditions nécessaires de pénétration, reliant les paramètres qui définissent le faisceau (densité $n_i = n_e = n$, vitesse $v_i = v_e = v$, dimension géométrique), à la hauteur B_0 de la barrière magnétique. L'étude des oscillations électroniques, qu'on va présenter maintenant, fait apparaître une nouvelle condition, portant sur la longueur g de montée du champ magnétique. Comme dans la Note précédente, on suppose que $g \ll \rho_i$ (rayon de giration des ions dans B_0), et l'on s'intéresse à la première phase de pénétration du faisceau neutralisé, phase d'« épluchage » électronique.

On avait envisagé, dans une Note précédente ([1]), un faisceau mélangé ions-électrons plat (épaisseur d) neutre en charge ($n_i = n_e = n$) et en courant ($v_i = v_e = v$), sans agitation thermique, qui aborde en $z = 0$ (*fig.* 1) une barrière magnétique présentant un gradient sur une longueur $g \ll \rho_i$, rayon de giration des ions dans $\mathbf{B}_0$. Deux conditions nécessaires de pénétration étaient apparues :

$$n > \frac{\varepsilon_0}{m_e} \lambda_c^2 B_0^2 \qquad (\lambda_c \simeq 0,45) \tag{1}$$

et

$$\frac{n\,d}{v} \gg \frac{2\varepsilon_0}{e} B_0 \tag{2}$$

reliant les caractéristiques du faisceau incident (n, v, d) à la hauteur B_0 de la barrière magnétique.

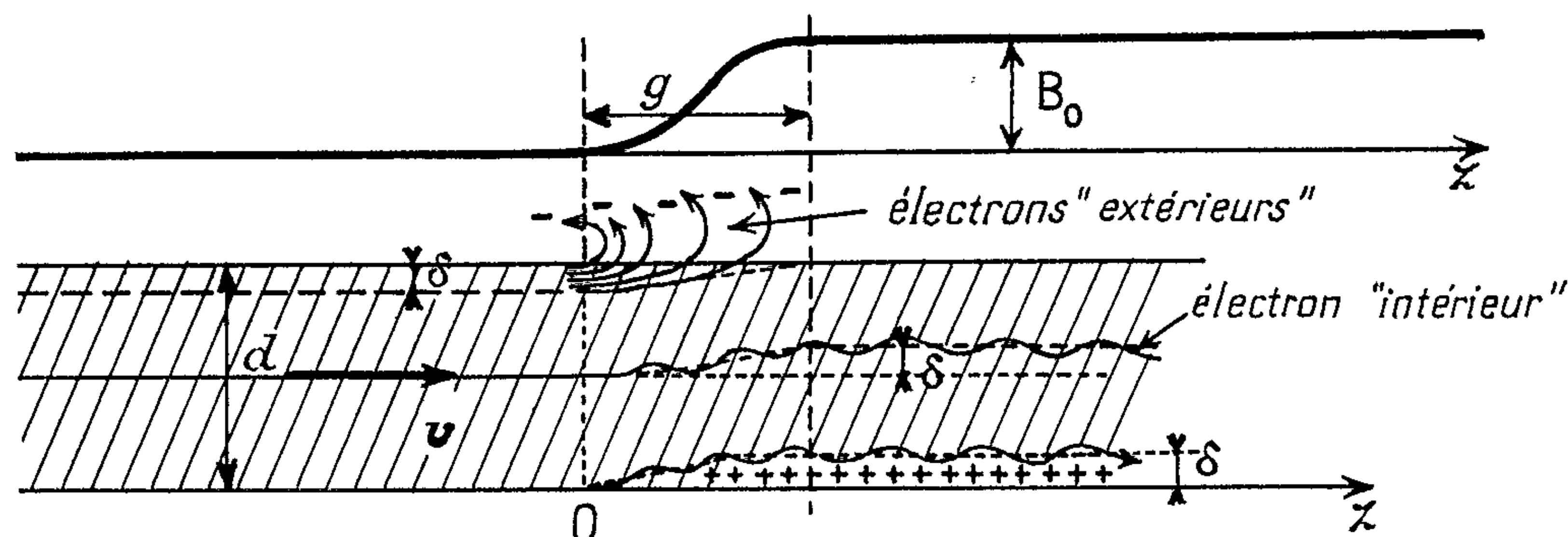


Fig. 1.

Ces conditions étant remplies, le faisceau mélangé pénètre la barrière en ne perdant qu'une faible fraction de ses électrons (électrons « extérieurs »). Les autres (électrons « intérieurs ») ont des trajectoires qui (une fois dépassé le front — épaisseur g — du champ $\mathbf{B}$) oscillent autour de trajectoires

d'équilibre décalées de δ par rapport aux trajectoires amont. Une couche d'ions, d'épaisseur δ, se forme ainsi à la partie inférieure du faisceau, qui crée dans la zone neutre qui la surmonte, un champ $\mathbf{E} = -\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}_0$: la zone neutre n'est alors soumise à aucune force.

Cette description suppose que l'amplitude a des oscillations électroniques autour des trajectoires d'équilibre, est petite devant δ. Or on trouve que a est une fonction de $\lambda = \omega_{p_e}/\omega_e$ (ω_{p_e} et ω_e pulsations plasma et cyclotron, électroniques) et de g. La figure 2 représente $a_\lambda(g)$, en coordonnées réduites, pour quelques valeurs de λ.

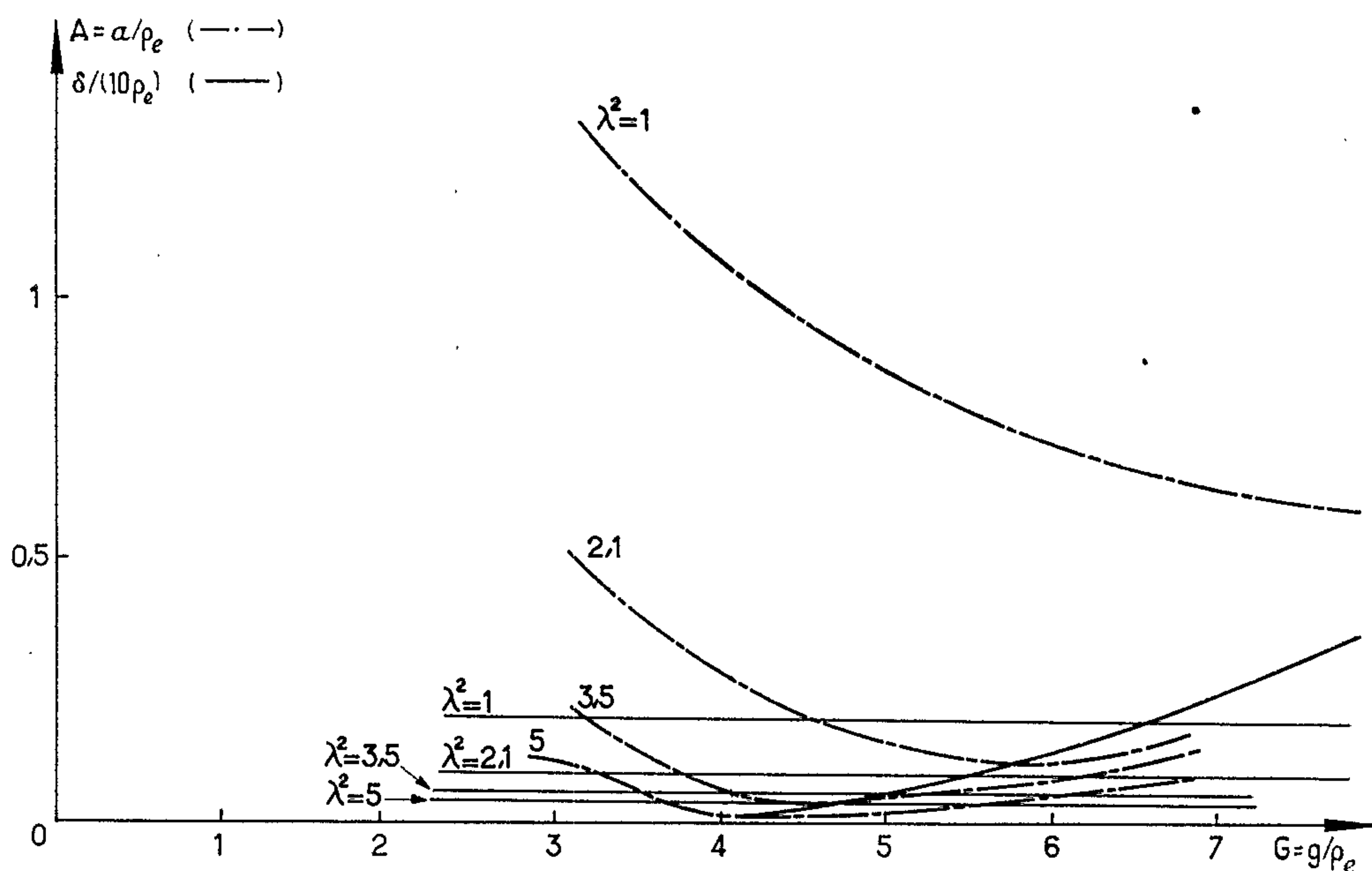


Fig. 2.

On voit que $a_\lambda(g)$ présente un minimum accentué pour une valeur $g_{\text{opt}}(\lambda)$ de g. On trouve

(3) $$g_{\text{opt}} \simeq 9\ \rho_{p_e},$$

où $\rho_{p_e} = v/\omega_{p_e}$. Sur la même figure, on a tracé les droites $\delta(\lambda)/10$: Pour $\lambda < 1,2$, on a $a_\lambda(g) > \delta/10$ quel que soit g. Pour $\lambda > 1,2$,

$$a_\lambda(g) < \frac{\delta}{10} \quad \text{pour} \quad g_m(\lambda) < g < g_M(\lambda).$$

Ainsi pour $\lambda^2 = 5$, on a

$$a(g) < \frac{\delta}{10} \quad \text{pour} \quad 3,64 < \frac{g}{\rho_e} < 5,6.$$

Une nouvelle condition nécessaire de pénétration apparaît donc, à joindre aux conditions ci-dessus (1) et (2),

(4) $$g_m(\lambda) < g < g_M(\lambda) :$$

la longueur g de montée du champ magnétique doit appartenir à l'intervalle (g_m, g_M), voisinage de la valeur optimale g_{opt} donnée par (3).

Application numérique. — Faisceau de 100 mA de protons à 50 keV, $d = 1$ cm (expériences de pénétration dans une barrière magnétique faites au Centre de Physique électronique et corpusculaire de la C. S. F., à Orsay). On a

$$\omega_{p_e} = 2,8 \times 10^9 \text{ rad/s}, \qquad \text{d'où} \qquad \rho_{p_e} = 1,1 \text{ mm} \quad \text{et} \quad g_{opt} \simeq 1 \text{ cm}.$$

Pour $B_0 = 7 \times 10^{-3}$ T, on a $\lambda^2 = 5$ et l'intervalle (g_m, g_M) pour lequel $a < \delta/10$ est $0,9 \text{ cm} < g < 1,4 \text{ cm}$. Si l'on est moins sévère pour la condition $a \ll \delta$ (si l'on adopte par exemple $a < \delta/5$) l'intervalle (g_m, g_M) s'élargit considérablement.

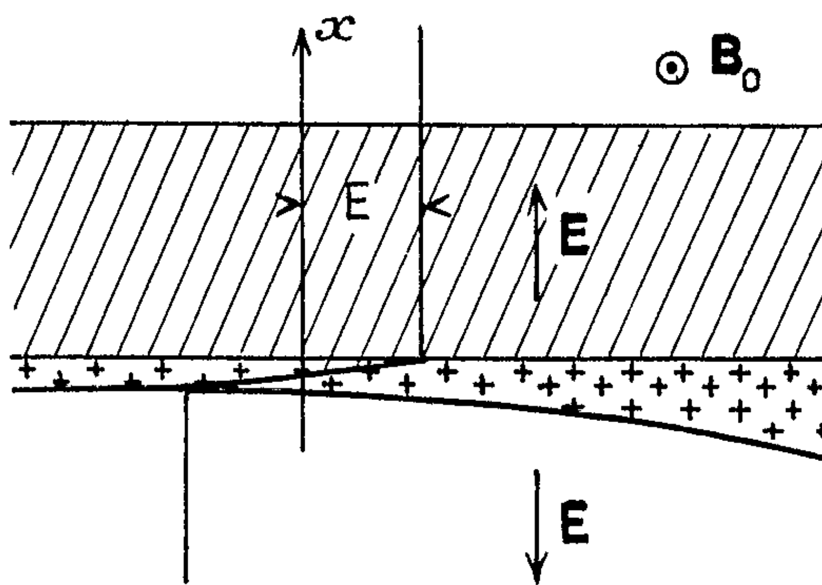


Fig. 3.

Il est à noter que, si les particules situées dans la zone neutre (hachurée sur la figure 1) ne subissent aucune force ($\mathbf{E} = -\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}_0$), les ions de la couche inférieure, par contre, voient un champ électrique $\mathbf{E}(x)$ d'intensité $E(x) < v B_0$ [la figure 3 représente les variations de $E(x)$ dans le faisceau].

Au bout d'une distance de l'ordre de ρ_i, le faisceau commence à perdre également des ions, ce qui entraîne une nouvelle perte d'électrons, etc. La traversée de la barrière magnétique s'accompagne donc d'un « épluchage » progressif de celui-ci en électrons et ions.

On remarquera aussi que les développements de ces deux Notes reposent, en particulier, sur l'hypothèse $g \ll \rho_i$ (cas des champs magnétiques faibles, tels que ceux avec lesquels sont faites actuellement, au C.E.P.E.C., les expériences de pénétration d'un faisceau neutralisé dans une barrière magnétique). L'analyse est à reprendre dans le cas $g \gg \rho_i$ (ou g non très petit devant ρ_i).

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) J.-M. Dolique, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 398.

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Détermination des fonctions d'onde radiales de l'ion* Br^-. Note de Mlle **Jacqueline Lory** et Mme **Simone Desprez-Rebaud**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'approximation faite par Slater sur la méthode de Hartree-Fock est utilisée pour le calcul des fonctions d'onde radiales de l'ion Br^-.

La méthode la plus satisfaisante pour déterminer les fonctions d'onde radiales des électrons d'un atome est celle de Hartree-Fock [(1), (2)]. Facilement utilisable dans le cas de l'hélium où les termes d'échange sont nuls, elle devient rapidement très compliquée quand le nombre des électrons augmente. Une simplification a été introduite par Slater (3) pour le cas d'un système atomique contenant un nombre égal d'électrons de chaque spin. Utilisant le modèle d'un gaz d'électrons libres, Slater suppose que tous les électrons se meuvent dans un potentiel moyen, le même pour tous. Ce potentiel doit être corrigé au voisinage de chaque électron, par un potentiel moyen d'échange, tenant compte du fait que l'électron considéré n'agit pas sur lui-même.

L'applicabilité de cette méthode a été vérifiée par Pratt (4) dans le cas de l'ion Cu^+ (Z = 27) pour lequel on possède à la fois les résultats de Hartree et Hartree-Fock. L'approximation est très satisfaisante, toutefois on doit noter de légers écarts pour les grandes valeurs de r, domaine où la densité de charge est faible et le modèle de l'électron libre pour la détermination du potentiel d'échange moins rigoureux. Nous l'avons utilisée dans le cas de l'ion Br^- (Z = 35).

Si l'on désigne par $2\,[Z_p(r)/r]$ le potentiel électrostatique du noyau et de tous les électrons, et par $z(r)/r$ le potentiel d'échange, l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme

$$\frac{d^2 P_{nl}}{dr^2} + \left[E_{nl} + 2\,\frac{Z_p(r)}{r} + \frac{z(r)}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl} = 0.$$

Suivant Pratt, nous avons posé $2\,Z_p(r) + z(r) = W(r)$, fonction que nous avons rendue self-consistante.

L'équation a été résolue par la méthode de Noumerov (5) rappelée par Pratt. Nous avons calculé les fonctions d'onde de l'ion Br^-, dans le système d'unités atomiques proposé par Hartree :

unité de longueur : $a_H = \hbar^2/me^2$, rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène;

unité de charge : e, charge de l'électron;

unité de masse : m, masse de l'électron;

d'où

unité d'énergie : e^2/a, deux fois l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

r.	1s.	2s.	2p.	3s.	3p.	3d.	4s.	4p.
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,005	1,745	1,268	0,045	0,875	$0,025_5$	0,000	0,456	0,011
0,010	2,984	2,151	0,155	1,483	0,089	0,001	0,772	0,038
0,015	3,783	2,683	0,319	1,845	0,182	0,003	0,961	0,078
0,020	4,243	2,935	0,521	$2,010_5$	0,297	0,007	1,046	0,127
0,025	4,447	2,965	0,749	2,020	0,426	0,013	$1,049_5$	0,183
0,030	4,459	$2,822_5$	0,994	$1,906_5$	0,563	0,022	0,989	0,241
0,035	4,330	2,548	1,248	1,700	$0,704_5$	0,033	$0,879_5$	0,302
0,040	4,100	2,175	1,505	1,424	0,846	0,047	0,734	0,362
0,045	3,799	1,731	1,761	1,098	0,984	$0,063_5$	0,562	0,421
0,050	3,442	1,231	2,010	0,735	1,115	$0,083_5$	0,370	0,476
0,060	2,977	0,624	2,228	0,302	1,219	0,114	0,143	$0,519_5$
0,070	2,467	−0,030	2,406	−0,158	1,288	0,153	−0,096	0,547
0,080	1,959	−0,685	2,541	−0,607	1,321	0,201	−0,330	0,559
0,090	$1,475_5$	−1,308	2,634	−1,023	1,320	0,256	−0,545	0,555
0,100	1,028	−1,863	2,680	−1,375	1,278	0,317	−0,724	0,534
0,120	0,686	$-2,188_5$	2,597	−1,511	1,128	0,397	−0,785	0,464
0,140	0,445	−2,310	2,420	−1,452	0,891	0,488	−0,738	0,356
0,160	0,283	−2,278	2,186	−1,245	0,597	0,585	$-0,610_5$	0,223
0,180	0,177	−2,139	1,922	−0,934	0,271	0,685	−0,428	0,077
0,200	0,110	−1,933	1,648	−0,561	−0,068	0,784	−0,213	−0,073
0,220	0,067	−1,691	$1,379_5$	−0,156	−0,405	0,880	0,016	$-0,220_5$
0,240	0,040	−1,430	1,122	0,257	−0,729	0,973	0,244	−0,360
0,260	0,023	−1,164	0,878	0,660	−1,033	$1,060_5$	0,461	−0,487
0,280	0,012	−0,902	0,649	1,042	−1,313	1,142	0,659	−0,600
0,300	0,004	−0,650	0,437	1,380	−1,555	1,215	0,823	−0,691
0,350	0,001	−0,444	0,282	1,532	−1,643	$1,251_5$	0,840	−0,691
0,400	0,001	−0,292	0,178	1,533	$-1,610_5$	1,255	0,734	$-0,615_5$
0,450	–	−0,188	0,110	1,434	−1,500	1,233	0,546	−0,489
0,500	–	−0,118	0,067	1,278	$-1,343_5$	1,192	0,310	−0,329
0,550	–	$-0,072_5$	0,040	1,093	$-1,163_5$	1,137	0,052	−0,152
0,600	–	−0,043	0,023	0,898	−0,975	1,071	−0,209	0,031
0,650	–	−0,023	0,012	0,705	−0,787	1,000	−0,462	0,214
0,700	–	−0,009	0,005	$0,521_5$	−0,606	0,923	−0,692	0,388
0,800	–	−0,004	0,002	0,370	−0,450	0,835	−0,843	0,528
0,900	–	−0,003	0,000	0,254	−0,325	0,741	−0,918	0,629
1,000	–	–	–	0,170	−0,230	0,648	$-0,936_5$	$0,698_5$
1,100	–	–	–	0,111	−0,158	0,558	−0,913	0,742
1,200	–	–	–	0,069	−0,104	0,472	−0,861	0,764
1,300	–	–	–	0,039	$-0,063_5$	0,390	−0,790	0,770
1,400	–	–	–	$0,017_5$	−0,032	0,314	−0,707	0,762
1,600	–	–	–	0,007	−0,015	0,252	$-0,605_5$	0,724
1,800	–	–	–	0,003	−0,007	0,202	−0,503	0,668
2,000	–	–	–	0,001	−0,003	0,163	−0,409	0,605
2,200	–	–	–	–	−0,002	0,131	$-0,327_5$	0,540
2,400	–	–	–	–	−0,001	0,106	−0,259	$0,476_5$
2,600	–	–	–	–	−0,000	$0,085_5$	$-0,203_5$	0,416
2,800	–	–	–	–	–	0,069	−0,158	0,359
3,000	–	–	–	–	–	0,055	$-0,121_5$	0,307

r.	1s.	2s.	2p.	3s.	3p.	3d.	4s.	4p.
3,200.......	–	–	–	–	–	0,043	–0,092	0,258
3,400.......	–	–	–	–	–	0,034	–0,068	0,212
3,600.......	–	–	–	–	–	0,025	–0,048	0,169$_5$
3,800.......	–	–	–	–	–	0,018	–0,031	0,129$_5$
4,000.......	–	–	–	–	–	0,011	–0,017	0,093
4,500.......	–	–	–	–	–	0,007	–0,009	0,065
5,000.......	–	–	–	–	–	0,004	–0,004	0,044$_5$
5,500.......	–	–	–	–	–	0,002	–0,002	0,028$_5$
6,000.......	–	–	–	–	–	0,001	–0,001	0,016
7,000.......	–	–	–	–	–	0,000	–0,000	0,008
8,000.......	–	–	–	–	–	–	–	0,004
9,000.......	–	–	–	–	–	–	–	0,001

(1) D. R. HARTREE, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 1928, p. 89 et 111.
(2) V. FOCK, *Z. Physik*, 61, 1930, p. 126.
(3) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 385.
(4) G. W. PRATT, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1217.
(5) B. NOUMEROV, *Publ. Observ. Astrophys. Cent. Russie* (Moscou), 11, 1923; *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 84, 1924, p. 592.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, Paris.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Spectres d'émission infrarouge du zinc et du rubidium.* Note (*) de M. **Jacques Séguier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude, entre 1,6 et 3,7 μ, des spectres d'émission du zinc et du rubidium. Détection et classification de plusieurs nouvelles raies; mesure de quelques niveaux atomiques.

Les spectres d'émission infrarouge du zinc et du rubidium ont été observés dans le domaine spectral compris entre 1,6 et 3,7 μ, dans le but d'obtenir des informations supplémentaires (précision supérieure des mesures de longueurs d'onde, mesure des longueurs d'onde de nouvelles raies). En dehors des longueurs d'onde de plusieurs raies infrarouges des spectres de Zn I et Rb I ([1]) mesurées par Fisher, ces spectres n'ont pas été observés depuis Paschen. Notre étude complète aussi nos Notes précédentes relatives au césium ([2]) et au cadmium ([3]), dont la structure électronique est analogue à celle du zinc. Les spectres de ces deux métaux sont très riches et leurs atomes possèdent des niveaux d'énergie anormaux; aussi cette étude sera reprise à l'aide d'un monochromateur à grilles.

Le monochromateur utilisé du type Pfund (miroirs de 2 m de distance focale, fentes de 4 cm de hauteur, réseau possédant 300 traits par millimètre, portait comme récepteur une cellule photorésistante au sulfure de plomb. Les sources lumineuses étaient des lampes spectrales Philips avec une émission lumineuse très stable.

La largeur des fentes correspondait à une largeur instrumentale de 2 Å, sauf pour les raies peu intenses (6 Å). Les longueurs d'onde ont été mesurées par interpolation entre les longueurs d'onde des raies visibles du corps et de l'argon (présent dans la lampe) — ou encore du néon pour diminuer l'intervalle d'interpolation — apparaissant dans les ordres supérieurs. Les intensités observées étaient les déviations du millivoltmètre MECI sans aucune correction; la vitesse de déroulement du papier correspondait à 6 Å/cm.

Les tableaux I et II donnent, de la gauche vers la droite, les identifications proposées, les nombres d'onde calculés, les nombres d'onde mesurés, les longueurs d'onde (dans l'air) mesurées, les intensités observées, et l'ordre dans lequel l'observation a été faite.

Dans le cas du zinc, plusieurs raies qui ont été observées proviennent selon toute probabilité du niveau $5\,^3F_{2,3,4}$. Les différentes valeurs mesurées de ce niveau sont portées sur le tableau I entre parenthèses, à côté de la longueur d'onde correspondante. En prenant la moyenne des valeurs obtenues dans l'ordre 3 (plus précises) on obtient pour le niveau $5\,^3F_{2,3,4}$: 71 336,1 cm^{-1}.

La valeur calculée (Moore) est : 71 323,4 cm^{-1}, soit un écart considérable de 12,7 cm^{-1}.

TABLEAU I.

Liste des raies infrarouges de Zn I.

Identification proposée.	Nombres d'onde (cm⁻¹) calculés.	Nombres d'onde (cm⁻¹) mesurés.	Longueurs d'onde dans l'air mesurées (Å).	Intensités observées.	Ordre.
$5^3P_1-6^3D_2$......	9 939,0	9 938,1	10 059,5	2	3
$5^3P_1-6^3D_1$......	9 938,2				
$5^3P_2-6^3D_3$......	9 884,1				
$5^3P_2-6^3D_2$......	9 882,8	9 883,6	10 115	2	3
$5^3P_2-6^3D_1$......	9 882,0				
$4^1P_1-5^1S_0$......	9 043,85	9 043,7	11 054,35 (*)	250	–
$4^1D_2-5^3F$.......	–	8 877,37	11 261,3 (71 335,88)	5	3
		8 878,16	11 260,5 (71 336,67)	4	2
$4^3D_1-5^3F_2$......	–	8 567,37	11 669 (71 336,12)	5	3
		8 566,56	11 670 (71 335,31)	6	2
$4^3D_2-5^3F_{2,3}$.....	–	8 564,44	11 673 (71 336,44)	2	3
		8 564,58	11 672,7 (71 336,58)	2	2
$4^3D_3-5^3F_{2,3,4}$...	–	8 559,23	11 680 (71 336,18)	3	3
		8 558,50	11 681 (71 335,45)	6	2
$5^3S_1-5^3P_2$......	7 657,9	7 658,6	13 053,65 (*)	250	2
$5^3S_1-5^3P_1$......	7 601,7	7 602,1	13 150,57 (*)	240	2
$5^3S_1-5^3P_0$......	7 575,0	7 575,8	13 196,20	10	2
$5^1S_0-5^1P_1$......	7 120,8	7 121,2	14 038,69 (*)	240	2
$5^3P_1-5^3D_2$......	7 306,7	7 307,1	13 681,5	40	2
$5^3P_1-5^3D_1$......	7 305,2				
$4^1D_2-4^3F$.......	6 375,9	6 375,6	15 680,4	55	2
$4^3D_1-4^3F_2$......	6 065,7	6 064,9	16 483,7	25	2
$4^3D_2-4F_{2,3}$.....	6 062,4	6 061,9	16 491,9	45	2
$4^3D_3-4^3F_{2,3,4}$...	6 057,5	6 056,9	16 505,6	60	2
$5^3P_0-6^3S_1$......	4 185,1	4 184,33	23 892,0	6	1
$5^3P_1-6^3S_1$......	4 158,4	4 158,4	24 045,3	20	1
$5^3P_2-6^3S_1$......	4 102,2	4 101,2	24 375,6	40	1

TABLEAU II.

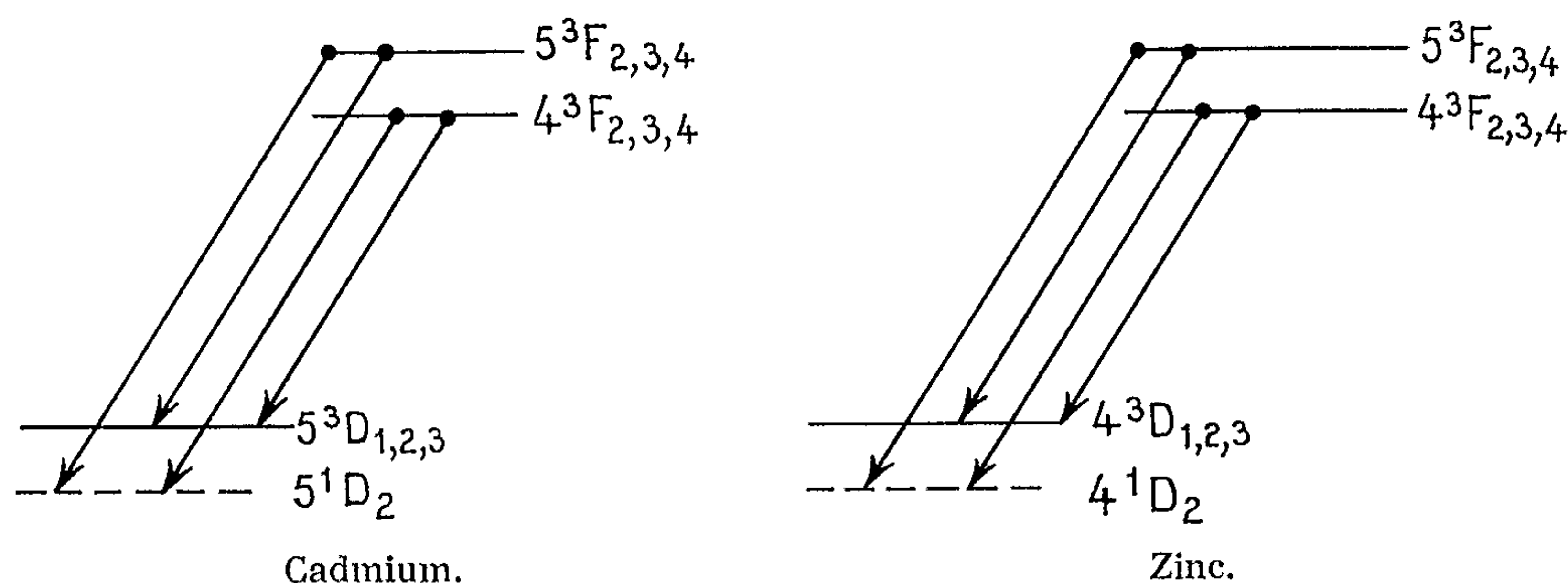
Liste des raies infrarouges de Rb I.

Identification proposée.	Nombres d'onde (cm⁻¹) calculés.	Nombres d'onde (cm⁻¹) mesurés.	Longueurs d'onde dans l'air mesurées (Å).		Intensités observées.	Ordre.
$5^2P_{1/2}-6^2S_{1/2}$...	–	7 553,48	13 235,27 (*)	(20 132,44)	–	–
		(7 553,31)	(13 235,60)	(20 132,27)	300	2
$5^2P_{3/2}-6^2S_{1/2}$...	–	7 315,96	13 665,05 (*)	(20 132,52)	–	–
		(7 316,12)	(13 664,70)	(20 132,68)	240	2
$4^2D_{3/2,5/2}-6^2P_{3/2}$.	4 437,58	4 437,55	22 528,80		70	1
$4^2D_{3/2}-6^2P_{1/2}$..	4 359,74	4 359,69	22 931,15		40	1
$6^2S_{1/2}-6^2P_{3/2}$...	3 660,22	3 660,20	27 313,50		13	1

(*) Valeurs de Fisher, entre parenthèses, au-dessous, valeurs de l'auteur.

La figure montre que les niveaux F du cadmium et du zinc donnent lieu à des raies intenses et aussi à des raies d'intercombinaison. Nous avons remesuré les longueurs d'onde déjà données par Fisher, mais ces dernières étant plus précises ont été reportées seules. L'identification du multiplet 5^2P-6^2D reste incertaine (faible intensité, faible précision des mesures, multiplet incomplet); de plus, ce multiplet n'apparaît pas dans l'ordre 2, peut-être par suite du fond continu intense dans cette région. Les raies de longueurs d'onde 10 970 et 10 979 Å, figurant sur les tables, ne sont pas apparues sur les spectres observés ici; elles ne correspondent pas à des transitions théoriques de Zn I.

Au sujet du rubidium, la mesure des longueurs d'onde des raies du doublet 5^2P-6^2S a permis de préciser la valeur du niveau 6^2S. Les différentes valeurs mesurées figurent également à droite des longueurs d'onde



Cadmium. Zinc.

Schéma des transitions provenant des niveaux F (Cd I et Zn I).

correspondantes. La moyenne de ces valeurs est 20 132,4$_7$ (valeur mesurée, portée sur la table de Moore : 20 133,6). Le nombre d'onde de la transition $6^2S_{1/2}$-$6^2P_{3/2}$ a été calculé, à l'aide de cette nouvelle valeur, en bon accord avec l'expérience.

Le spectre du mercure a été aussi observé dans le même domaine spectral Toutes les raies observées par Humphreys (4), entre 1,3 et 2 μ, et toutes les raies les plus intenses observées par Suga, Kamiyama et Sugiura (5) entre 6 700 et 13 700 Å ont été réobservées; pourtant, deux raies nouvelles seulement ont été observées et classées. La troisième a été ajoutée à titre de référence d'intensité.

Tableau III.

Liste des raies infrarouges de Hg I.

Identification. proposée.	Nombres d'onde (cm⁻¹) calculés.	mesurés.	Longueurs d'onde dans l'air mesurées (Å).	Intensités observées.	Ordre.
7^3P_0-8^3S_1	4 444,64	4 444,94	22 491,4	2	1
7^3P_1-8^3S_1	4 299,41	4 289,90	23 255,4	6	1
7^3S_1-7^3P_2	-	-	11 286,4	100	2

Dans ces spectres, une seule raie n'a pas pu être classée (dans le cas du zinc, $\lambda = 28\,989,0$); cette étude a été perturbée par la présence des bandes d'absorption de la vapeur d'eau.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) R. A. FISHER, W. G. KNOPF Jr et F. ESHBACH KINNEY, *Astroph. J.*, 130, 1959, p. 683.

(2) J. SÉGUIER, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 393.

(3) J. SÉGUIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1703.

(4) C. J. HUMPHREYS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 1027.

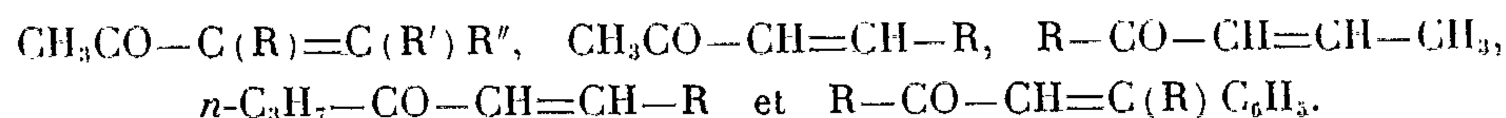
(5) T. SUGA, M. KAMIYAMA et T. SUGIURA, *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 34, 1937, p. 32.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption infrarouge de cétones α-éthyléniques.* Note (*) de M. **Gérard Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Une étude systématique de l'absorption dans l'infrarouge de diverses cétones éthyléniques conjuguées [RCO—CH=CH—R', CH_3CO—C (R)=C (R')R'' et RCO—CH=C (R) Ar] a été entreprise. L'examen des variations des fréquences de valence et de déformation de certaines vibrations, en fonction des groupements moléculaires, peut présenter un intérêt analytique, en particulier pour les déterminations structurales.

S'il existe de nombreuses données dans la littérature sur l'absorption infrarouge des cétones éthyléniques, elles ne concernent, le plus souvent, que des structures particulières, et se limitent aux fréquences des vibrations des valence $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$. C'est ainsi que Mecke-Noack [(1), (2), (3)] et Erskine-Waight (4) ont publié une série de résultats très complets sur $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ et leurs intensités absolues, pour une quinzaine de cétones. Par contre, certains auteurs [Schinz et coll. (5), Heilmann et coll. (6), (7)] ont étudié les différentes bandes d'absorption, situées dans le domaine de transmission de NaCl. Enfin, dans un cadre plus général, il ne faut pas oublier la mise au point très intéressante de Lecomte (8).

Les cétones étudiées se classent en cinq catégories structurales différentes :



$CH_3CO-C(R)=C(R')R''$, $CH_3CO-CH=CH-R$, $R-CO-CH=CH-CH_3$,
$n\text{-}C_3H_7-CO-CH=CH-R$ et $R-CO-CH=C(R)C_6H_5$.

Au total, 32 cétones ont été examinées.

En ce qui concerne l'interprétation des résultats, nous remarquerons que, s'il est possible d'identifier facilement $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$, les fréquences de déformation gauche et certaines bandes de déformation et de couplage caractéristiques des méthylcétones, il n'en est pas de même pour les vibrations de déformation planes $\delta_{CH=}$; en effet, leur domaine se situe dans celui des vibrations de déformation δ_{CH-} et de valence ν_{C-C}. En outre, les chaînes saturées peuvent être repérées par l'apparition d'une bande particulière à 725-745 cm^{-1}, comme l'a fait remarquer Lecomte (8).

Les résultats, relatifs aux différents types de substitution de la double liaison C=C, sont maintenant classiques; les fréquences dépendent fortement de la substitution. C'est ainsi que $\nu_{C=O}$ varie entre 1700 et 1668 cm^{-1} selon que la double liaison est vinylique ou mono-, bi- et trisubstituée. La position de $\nu_{C=C}$ est, par contre, relativement fixe (1620-1628 cm^{-1}), tandis que la vibration de déformation gauche $\gamma_{CH=}$ est située à 820-825 cm^{-1} pour —CH=C—, à 982 cm^{-1} pour —CH=CH—, à 988 cm^{-1} pour —CH=CH_2, et que $\gamma_{CH=}$ se trouve à 916 et 895 pour —CH=CH_2 et —C=CH_2. Le cas des acétylcyclènes est un peu particulier, car $\nu_{C=O}$

et $\nu_{C=C}$ sont abaissées (1658 et 1614 cm^{-1}), tandis que les autres fréquences sont sensiblement les mêmes que dans les cétones aliphatiques

L'examen du comportement infrarouge des méthylcétones $CH_3CO—CH=CH—R$ révèle des particularités intéressantes. $\nu_{C=O}$ augmente avec la masse moléculaire M, de 1668 à 1678 cm^{-1} pour R = CH_3 à $R=n\text{-}C_6H_{13}$. Il n'en est pas de même pour $\nu_{C=C}$, qui reste sensiblement sans changement (1628 cm^{-1}). La fréquence de déformation gauche est indépendante de M (983 cm^{-1}), phénomène bien connu, mais son intensité semble décroître si M augmente. Le groupe $CH_3—CO—$ est caractérisé par un ensemble de huit à neuf bandes, dont la fréquence est relativement fixe (1458, 1422, 1361, 1123, 953, 890 et 800 cm^{-1}), exception faite d'une bande située à 1185-1174 cm^{-1}, qui semble se déplacer vers les basses fréquences si M croît. Enfin, l'apparition d'une bande vers 745 cm^{-1}, glissant asymptotiquement vers 726 cm^{-1} et augmentant en intensité avec l'augmentation du nombre de méthylènes en chaîne, est précieuse pour l'identification des cétones linéaires. Les résultats sont comparables à ceux des propylcétones, $n\text{-}C_3H_7CO—CH=CH—R$, que nous avons examinées.

Les propénylcétones, $R—CO—CH=CH—CH_3$, ont un comportement analogue à celui des méthylcétones, dont elles sont isomères. $\nu_{C=O}$ passe de 1668 à 1678 cm^{-1} et $\nu_{C=C}$, de 1628 à 1635 cm^{-1}, si la chaîne s'allonge ($R = CH_3$ à $R = n\text{-}C_6H_{13}$). Les remarques concernant $\gamma_{CH=}$ (981 cm^{-1}) et la bande située à 740-725 cm^{-1}, faites dans le cas des méthylcétones, s'appliquent également ici. Par contre, on n'observe plus la même régularité des bandes caractérisriques de $CH_3CO—$. Notons enfin que, du fait des méthodes utilisées pour la synthèse de ces composés [10], la forme trans est nettement prédominante.

Dans les quatre types de structure précédents, on remarque d'autres bandes situées à 1285-1295, 1255 et 1050-1070 cm^{-1}; il se pourrait que les bandes respectivement situées à 1290 et 1255 cm^{-1} représentent la vibration de déformation plane de CH=CH et une seconde vibration du carbonyle [9].

Enfin, nous avons étudié quelques cétones éthyléniques aromatiques. Il est possible de mettre en évidence, outre $\nu_{C=O}$ (1668-1694 cm^{-1}), quatre autres fréquences caractéristiques de C=C (1650-1660, 1596-1616, 1575-1588 et 1495-1508 cm^{-1}), et une ou deux fréquences de déformation (1309 et 985-860 cm^{-1}). Là aussi, les méthylcétones peuvent être distinguées par le même groupe de raies. Enfin, deux ensembles de bandes d'absorption situés à 1185-1000 et 780-680 cm^{-1}, représentent le noyau aromatique monosubstitué.

Les spectres ont été réalisés au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer n° 21, à double faisceau et optique en NaCl (les bandes situées au-delà de 2 000 cm^{-1} n'ont pas été étudiées). Les substances ont été examinées à l'état liquide et pur, sous une épaisseur de 0,01 mm, et tous les spectres ont été étalonnés en nombres d'ondes [11].

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) R. MECKE et K. NOACK, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 391 et 18, 1962, p. 697.

(2) R. MECKE et K. NOACK, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 210.

(3) R. MECKE et K. NOACK, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2225.

(4) R. L. ERSKINE et E. S. WAIGHT, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3425.

(5) H. SCHINZ, V. THEUS et coll., *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 239-259 et 39, 1956, p. 1294.

(6) R. HEILMANN, G. GAUDEMARIS et P. ARNAUD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1995.

(7) R. HEILMANN, G. GAUDEMARIS, P. ARNAUD et G. SCHEUERBRANDT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 112-119.

(8) J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 724.

(9) D. HADZI et N. SHEPPARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5460.

(10) G. MARTIN, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 541.

(11) Mme Fusey a photographié les spectres.

(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, Paris.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Observation et caractérisation de quatre nouvelles bandes du système* ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_i$) *de* HBr^+. Note (*)

de MM. **Guy Pannetier**, **Louis Marsigny** et Mlle **Irène Rebejkow**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension alternative à travers CH_2Br_2 a permis de caractériser les bandes (0,1) et (0,2) du système $^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$ de HBr^+, situées respectivement à 4 123,5 et 4 547,6 Å, ainsi que les bandes (0,1) et (0,2) du système $^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$, situées à 3 716,5 et 4 062,5 Å. Ce travail a permis également de confirmer les données spectroscopiques établies précédemment par Barrow et Caunt (1).

Introduction. — Selon une technique expérimentale précédemment décrite, une étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension à travers CH_2Br_2 a été effectuée [(2), (3)].

Les spectres ont été réalisés grâce à un spectrographe « Hilger Medium Quartz » sur plaques 0*a*0. Le bromure de méthylène est un produit commercial courant qui a été utilisé sans purification préalable. Sa vapeur a été soumise à une décharge haute tension alternative (10 000 V; 1 kVA), sous une pression de 1 mm de mercure et en régime dynamique rapide, le groupe de pompage à gros débit (450 l/mn) étant protégé par un piège plongé dans l'azote liquide.

Résultats. — Pour des valeurs de $\lambda < 3\,600$ Å, le spectre se présente sous l'aspect d'un continuum dû sans doute à l'hydrogène, avec divers maximums situés à 2 650, 2 750, 3 300, 3 500, ainsi qu'à 2 900 Å, où nous avons signalé lors d'un récent travail, la présence possible d'une émission de CBr (4). Au-delà de 4 300 Å, nous observons la présence d'un assez grand nombre de raies larges et intenses, parmi lesquelles la raie H_β de l'hydrogène, située au voisinage de 4 860 Å (*fig.* 1).

La partie la plus intéressante du spectre, comprise entre 3 000 et 4 300 Å, nous permet l'observation des bandes (0, 0) de CH ($^2\Delta - {}^2\Pi$) et ($^2\Sigma - {}^2\Pi$),

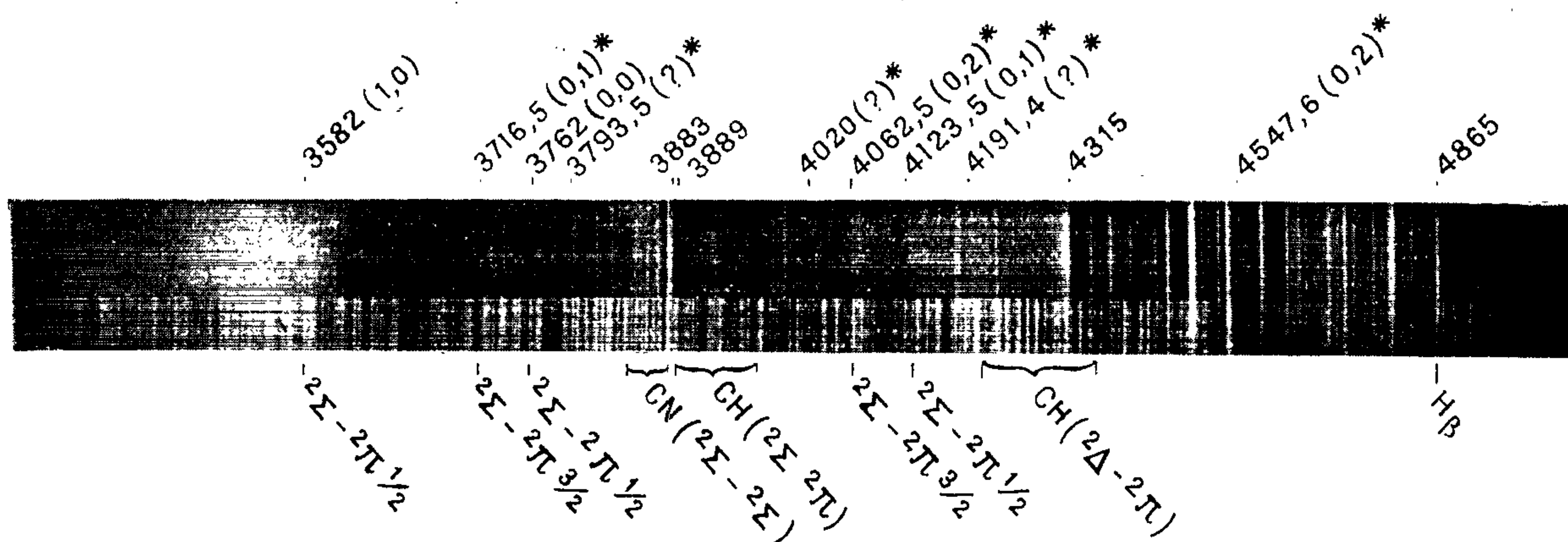


Fig. 1. — Spectre de la décharge H. T. à travers CH_2Br_2.

situées à 4 315 et 3 889 Å, respectivement, de CN ($^2\Sigma - {}^2\Sigma$) qui, au voisinage de 3 880 Å, est observée à l'état d'impureté, ainsi que celle des quatre bandes connues du système ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_i$) de HBr^+ [(1), (5)], situées respectivement à

3 272 Å.......	(1,0)	système $\left({}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}\right)$
3 421.........	(0,0)	
3 582.........	(1,0)	système $\left({}^2\Sigma^+ + {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}\right)$
3 762.........	(0,0)	

Nous avons observé en outre, la présence de six bandes dégradées vers le rouge, présentant une structure rotationnelle très nette, que nous avons attribuées pour la plupart d'entre elles, à l'émetteur HBr^+. Les têtes apparentes de ces bandes sont situées à 3 716,5, 3 793,5, 4 062,5, 4 123,5, 4 191,4 et 4 547,6 Å.

Quatre de ces émissions peuvent être attribuées aux bandes (0, 1) et (0, 2) des systèmes ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$) et ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$), ainsi que le montre le tableau ci-dessous.

$\lambda_{\text{mesuré}}$ (Å).	$\nu_{\text{mesuré}}$ (vide) (cm^{-1}).	$\nu_{\text{calculé}}$ (vide) (cm^{-1}).	Transition électronique.	v', v''.
3 716,5................	26 899	26 873	$^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	0, 1
4 062,5................	24 608	24 623	$^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	0, 2
4 123,5................	24 244	24 248	$^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	0, 1
4 547,6................	21 983	21 988	$^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	0, 2

Pour effectuer le calcul des valeurs théoriques de $\nu_{v',v''}$, nous avons utilisé la formule

$$\nu_{v',v''} = \nu_e + \omega'_e\left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left|\omega''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - \omega''_e x''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right|$$

et les données spectroscopiques fournies par Barrow et Caunt (1) :

$$\omega'_e \simeq 1\,407\ \text{cm}^{-1},$$
$$\omega'_e x'_e \simeq 40 \quad »$$
$$\omega''_e \cong 2\,450 \quad »$$
$$\omega''_e x''_e \cong 50 \quad »$$

avec

$$\nu_e = 27\,106\ \text{cm}^{-1}\left({}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}\right),$$
$$\nu_e = 29\,741\ \text{cm}^{-1}\left({}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}\right).$$

Conclusion. — Cette étude nous a permis d'observer un certain nombre de bandes nouvelles dont la structure rotationnelle nous montre qu'elles sont dues à un émetteur diatomique. Un travail, qui sera entrepris dans un proche avenir sur des produits deutériés nous permettra sans doute

de confirmer l'hypothèse que nous avons faite en attribuant quatre de ces bandes à l'émetteur HBr^+. Enfin, l'analyse de la structure fine, actuellement en cours, nous permettra de préciser les données spectroscopique qui ont été calculées lors des précédents travaux sur les émissions du système ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_i$) de HBr^+.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) R. F. BARROW et A. D. CAUNT, *Proc. Phys. Soc.*, A 66, 1953, p. 617.

(2) G. PANNETIER, L. MARSIGNY, A. G. GAYDON, et M. BRÉMOND, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 568.

(3) L. MARSIGNY, *Thèse*, Paris, 1963,

(4) G. PANNETIER, L. MARSIGNY et M. BEN CAID, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1270.

(5) F. NORLING, *Z. Phys.*, 95, 1935, p. 179.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CRISTALLOGENÈSE. — *Temps de latence des solutions aqueuses sursaturées de* LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr et KI. Note (*) de MM. **Raymond Gindt** et **Raymond Kern**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre, sur l'exemple de la cristallisation des halogénures alcalins, en solution aqueuse, que la théorie de Volmer permet de donner une loi des « temps de latence » qui conduit à une quantité invariante, tension interfaciale du cristal dans sa solution sursaturée.

On sait que la cristallisation d'un sel dissous dans un solvant nécessite l'établissement dans la solution d'un dépassement $\beta_0 = C_0/C_s$ supérieur à 1 (C_0, concentration actuelle du soluté; C_s, sa concentration de saturation). Il existe de nombreuses études expérimentales s'appuyant essentiellement sur deux théories de la germination cristalline, celle de Volmer [(1) à (9)] et celle de Christiansen [(10) à (14)].

Dans un premier temps, nous avons repris le problème sur la base de la théorie de Volmer, en nous efforçant d'améliorer la reproductibilité et la précision des expériences. Nous avons utilisé l'appareillage d'Amsler (15). Pendant un temps t_E, temps de mise en équilibre thermique aussi court que possible, on instaure par variation de température (cas de KCl, KBr, KI, NaCl dans l'eau) un degré de dépassement β_0. Pour LiF et NaF, β_0 est obtenu par mélange équimolaire de HF et de LiOH (NaOH).

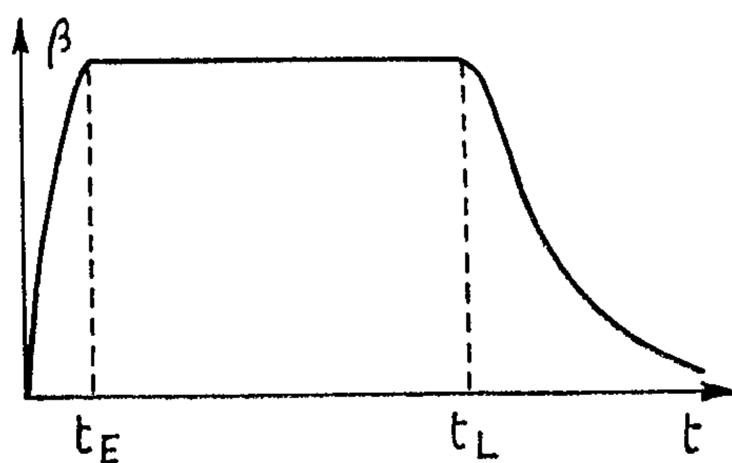


Fig. 1.

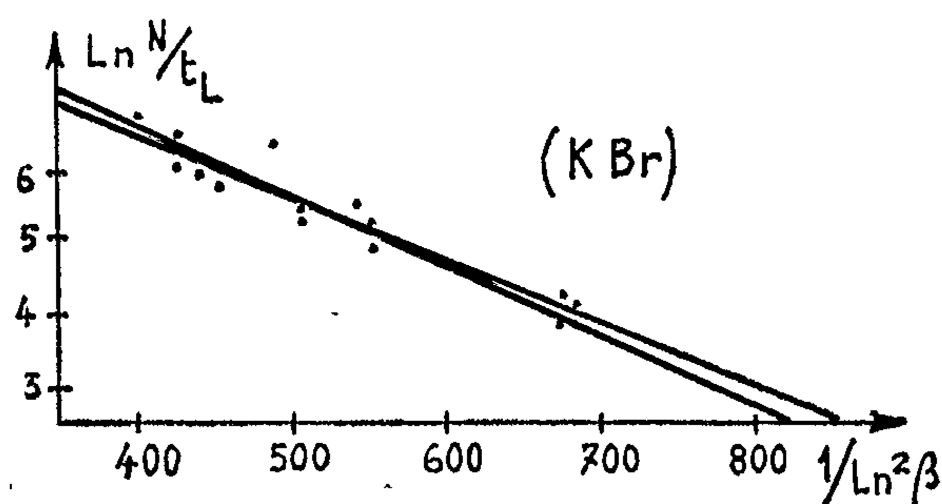


Fig. 2.

Lorsque les expériences ont été conduites de façon que seule la germination homogène ait été possible, on observe (*fig.* 1) après le temps t_E, un palier $t_E t_L$ à β_0 constant. Pour $t > t_L$, la cristallisation entraîne la diminution de β suivant une courbe en S jusqu'à la valeur $\beta = 1$ au bout d'un temps infini. *Pour $t_E \ll t_L$ nous définissons phénoménologiquement un temps de latence t_L pour lequel on décèle une diminution $\Delta\beta$ arbitrairement fixée, du dépassement* β_0. Expérimentalement, si l'on constate que t_L diminue quand β_0 augmente, il faut remarquer que la relation entre t_L et β_0 dépend aussi des conditions opératoires (agitation et géométrie des cellules).

Il existe cependant un invariant par rapport aux conditions expérimentales. En effet, moyennant certaines hypothèses, Volmer [1] a montré qu'on a la relation de proportionnalité

$$\text{(1)} \qquad \text{Ln}\,\frac{1}{t_L} \propto \frac{b\sigma^3}{\text{Ln}^2\beta_0}.$$

Selon un développement que nous préciserons dans une Note de caractère théorique, on a plus exactement :

$$\text{(2)} \qquad \text{Ln}\,\frac{N}{t_L} \propto \frac{b\sigma^3}{\text{Ln}^2\beta_0},$$

N est le nombre de cristaux formés au bout d'un temps infini, b un facteur numérique et σ l'énergie libre interfaciale des cristaux dans la solution sursaturée.

La figure 2, où l'on a porté $1/\text{Ln}^2\beta_0$ en abscisses et Ln (N/t_L) en ordonnées montre que la relation (2) est satisfaite. Les points expérimentaux (le sel étudié est ici KBr) s'alignent sur une droite dont la pente est égale à $b\sigma^3$. La relation (1) conduit à une droite de même pente à condition qu'on ait N = Cte. Le tableau I vérifie, pour KBr, que cette condition est suffisamment satisfaite, compte tenu des fluctuations expérimentales, pour que les valeurs de σ calculées d'après (1) et (2) soient voisines.

TABLEAU I.

ΔT (°C).	β.	t (s).	N.	ΔT (°C).	β.	t (s).	N.
5,20......	1,0351	1560	17800	6,62......	1,0451	120	21900
5,80......	1,0393	495	20600	6,92......	1,0473	130	27300
5,80......	1,0393	480	26700	7,10......	1,0486	100	28000
6,34......	1,0432	255	19600	7,28......	1,0499	105	51500
6,34......	1,0432	225	28300	7,28......	1,0499	120	28800
6,38......	1,0435	60	13700	7,50......	1,0515	65	37900
6,60......	1,0450	140	23400	7,54......	1,0517	50	46000

Le tableau II donne en ergs.cm⁻² les valeurs de σ calculées d'après (1) et (2), par une méthode des moindres carrés, pour les différents sels étudiés. La précision indiquée est celle qu'on peut déduire du coefficient de corrélation ρ.

TABLEAU II.

	σ d'après (1).	ρ.	σ d'après (2).	ρ.
KI	0,83 ± 0,01	0,965	0,93 ± 0,01	0,962
KBr	1,44 ± 0,01	0,979	1,56 ± 0,02	0,956
KCl	2,49 ± 0,07	0,908	2,68 ± 0,09	0,885
NaCl	3,53 ± 0,10	0,916	-	-
NaF	15,6 ± 0,40	0,920	-	-
LiF	17,2 ± 0,10	0,977	-	-

Nous allons voir que, quelles que soient les conditions opératoires, la pente des droites ainsi obtenues est un invariant, mais non pas leurs ordonnées à l'origine, ce qui implique que des modifications de ces conditions les déplacent parallèlement à elles-mêmes. Il en résulte que σ a effectivement une signification physique. On constate expérimentalement que si l'on change la vitesse d'agitation, t_L varie, mais de telle sorte que σ reste constant. Les valeurs de σ du tableau II sont obtenues pour une agitation de 600 t/mn. Pour une agitation de 25 t/mn on a pour KCl, $\sigma = 2,58 \pm 0,20$. (Notons que les fluctuations expérimentales sont, cette fois, plus grandes : $\rho = 0,784$.) Certains auteurs ont travaillé sur des solutions non agitées [(5), (6)]. Les valeurs de σ qu'ils indiquent sont en accord avec les nôtres : $\sigma_{KI} = 0,99$; $\sigma_{KBr} = 1,61$; $\sigma_{KCl} = 2,73$; mais la précision devient moins bonne puisque pour KCl par exemple, $\rho = 0,613$.

De même, on constate que la valeur de σ est pratiquement indépendante du pointé de t_L (*voir* la définition de t_L). Avec le plus petit signal qu'on puisse détecter on obtient $\sigma = 2,50 \pm 0,10$; et en prenant t_L au point d'inflexion, on trouve $\sigma = 2,35 \pm 0,06$.

Les valeurs de σ obtenues par cette méthode sont celles de la tension interfaciale cristal-solution. Les ordres de grandeur de σ correspondent bien à ceux qu'on peut prévoir à partir des chaleurs de dissolution. Il est donc possible, grâce à la théorie de Volmer, de donner une loi des temps de latence (1) ou (2) pour les solutions aqueuses sursaturées des halogénures alcalins.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden, 1939, p. 121-145.
(2) K. NEUMANN et A. MIESS, *Ann. Phys.*, 41, 1942, p. 695.
(3) S. H. BRANSOM, W. J. DUNNING et B. MILLARD, *Dis. Faraday soc.*, 5, 1949, p. 83.
(4) A. VAN HOOK et A. J. BRUNO, *Dis. Faraday Soc.*, 5, 1949, p. 112.
(5) G. W. PRECKSHOT et G. B. BROWN, *Ind. and Engin. Chem.*, 44, 1952, p. 1314.
(6) A. C. CHATTERJI et R. N. SINGH, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1408.
(7) M. KAHLWEIT, *Z. Phys. Chem.*, 25, 1960, p. 1.
(8) G. TAPPE et M. KAHLWEIT, *Z. Phys. Chem.*, 30, 1961, p. 90.
(9) B. MUTAFTSCHIEW et W. PLATIKANOVA, *C. R. Acad. Bulg. Sc.*, 14, 1961, p. 695.
(10) J. A. CHRISTIANSEN, *Z. Phys. Chem.*, 33, 1936, p. 145.
(11) J. A. CHRISTIANSEN et A. E. NIELSEN, *Act. Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 673-677.
(12) V. K. LA MER et R. H. DINEGAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 380.
(13) J. D. O'ROURKE et R. A. JOHNSON, *Ann. Chem. U. S. A.*, 27, 1955, p. 1699.
(14) A. E. NIELSEN, *Act. Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 951; 13, 1959, p. 784 et 1680.
(15) J. AMSLER, *Helv. Phys. Act.*, 15, 1942, p. 699.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences, Nancy.)

FLUORESCENCE. — *Influence de l'activation par le cuivre sur les spectres d'excitation de la fluorescence visible de l'oxyde de zinc.* Note (*) de

Mlle **Marie-Louise Blanchard** et M. **Gabriel Monod-Herzen**, présentée par M. Jean Lecomte.

Il apparaît deux principales bandes d'excitation de la fluorescence visible. L'introduction de cuivre modifie les intensités respectives des deux bandes. Simultanément les spectres d'émission sont indiqués.

En vue de préciser une Note précédente ([1]) sur les propriétés thermoluminescentes de l'oxyde de zinc, nous nous sommes attachés à la détermination précise des conditions optimales d'excitation de la luminescence et d'autre part à l'étude de la répartition spectrale de cette même émission.

Spectres d'excitation. — Le spectre d'excitation s'obtient en faisant défiler, sur le phosphore refroidi à basse température, le spectre continu d'une lampe à hydrogène type Chalonge. L'émission visible est captée

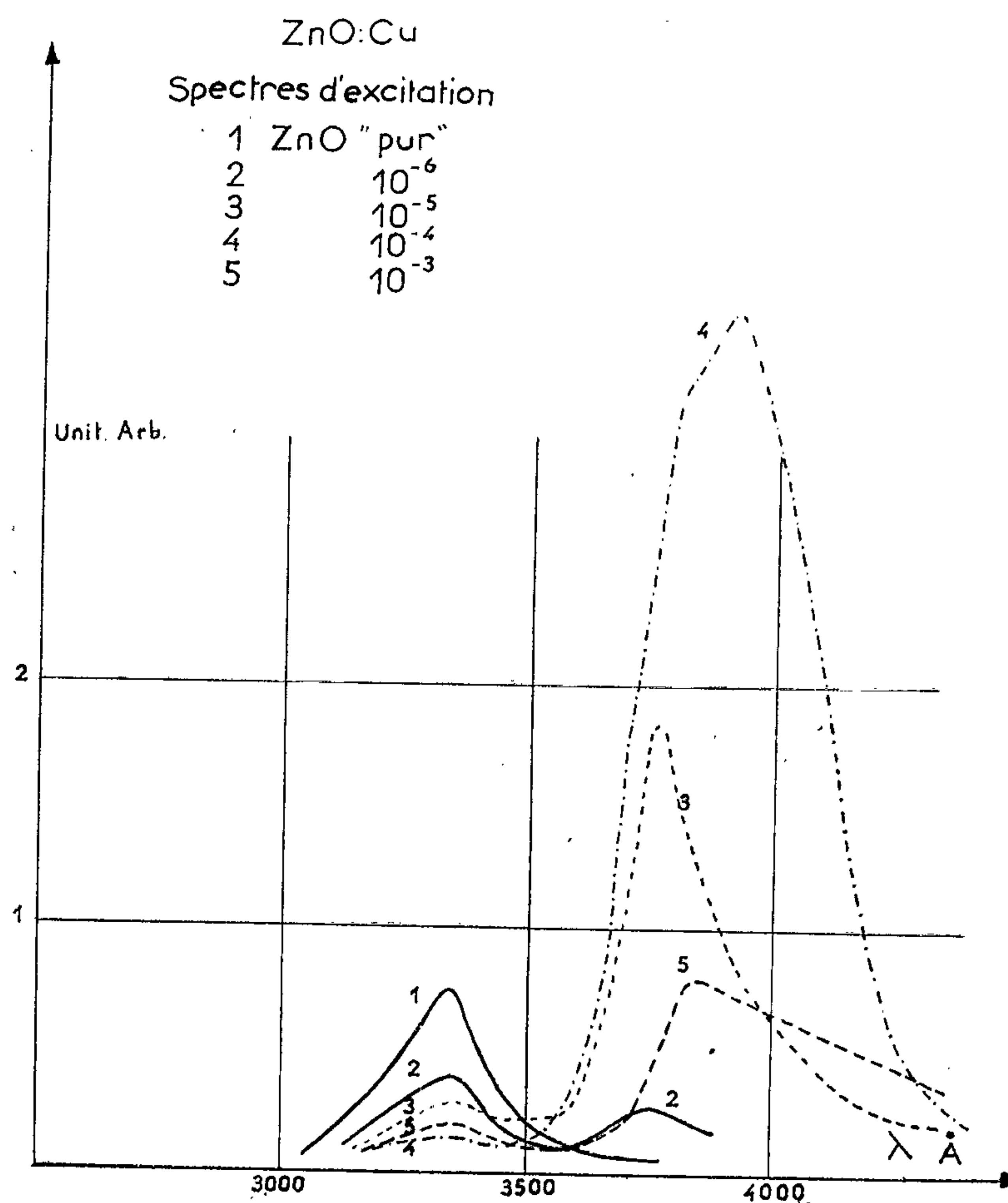


Fig. 1.

par un photomultiplicateur, protégé par un filtre de toute lumière excitatrice diffusée.

Les résultats sont rassemblés sur la figure 1 : les courbes expérimentales ont été corrigées afin de tenir compte de la variation spectrale de l'émission de la lampe.

1° L'oxyde « pur » présente une bande d'excitation dont le maximum se situe vers 3 350 Å.

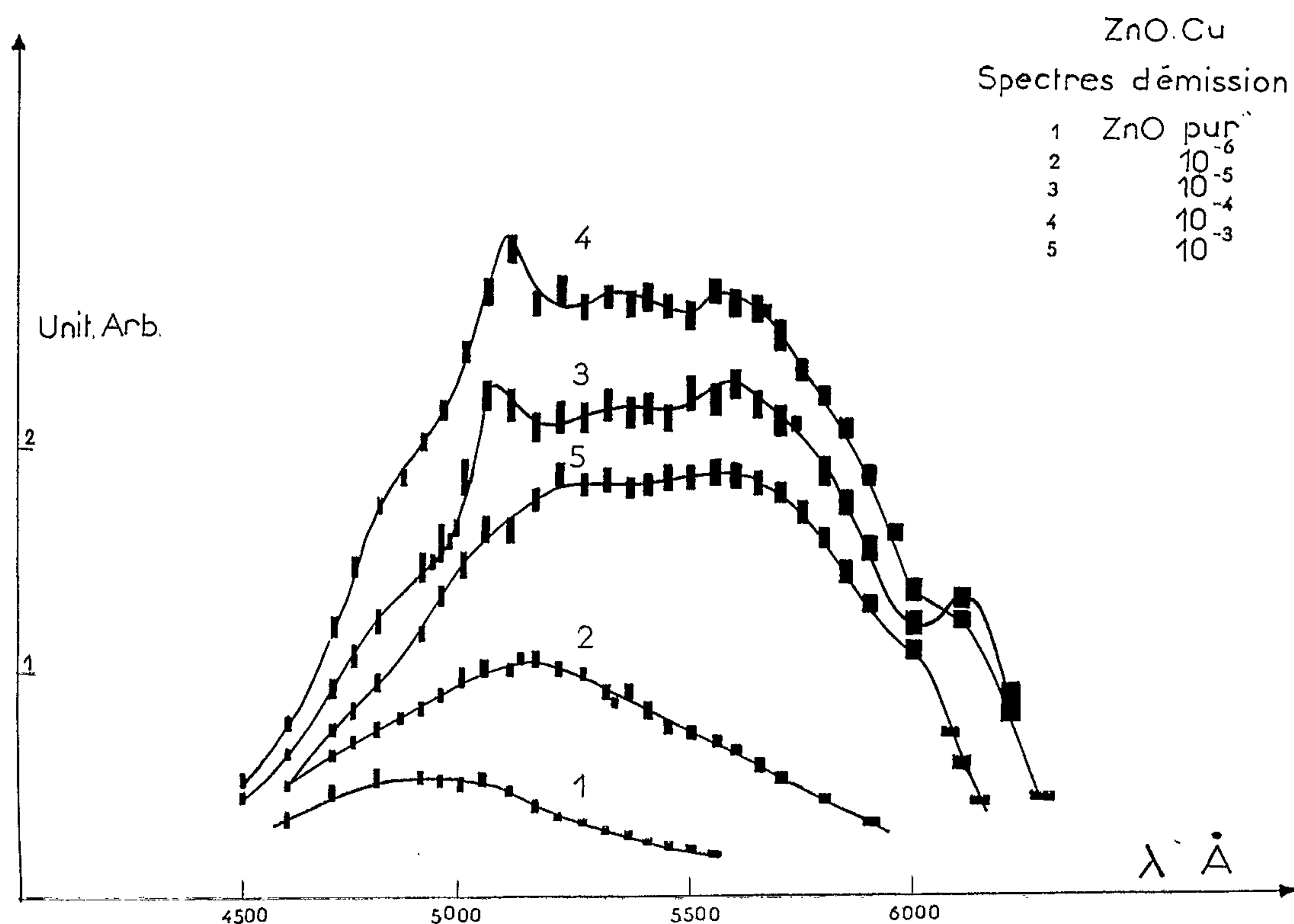


Fig. 2.

2° L'activation par le cuivre fait apparaître une seconde bande d'excitation située entre 3 600 et 4 300 Å.

3° L'intensité de la bande située aux courtes longueurs d'onde s'atténue avec l'introduction du cuivre. Au contraire, l'intensité de la seconde bande s'accroît très rapidement et passe par un optimum pour environ 10^{-4} Cu (²).

4° L'énergie des transitions, correspondant aux divers maximums d'émission, a été déterminée : 3,7 eV pour l'émission située aux courtes longueurs d'onde; en ce qui concerne la seconde bande, l'énergie varie de 3,3 à 3,15 eV environ.

Spectres d'émission. — Les spectres d'émission des divers oxydes ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Huet type CI. L'excitation est réalisée en lumière de Wood, les échantillons étant étudiés sous vide et à une température voisine de —165° (³). Les plaques Guilleminot Pan-

chro 66 ont été étalonnées à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène. Les résultats sont groupés sur la figure 2 :

1° Le maximum de l'émission de l'oxyde « pur » se situe vers 5 000 Å, résultat en concordance avec les travaux de nombreux chercheurs (⁵).

2° L'activation par le cuivre accroît très nettement l'émission, dont l'intensité passe par un optimum pour environ 10^{-4} Cu.

3° Enfin, l'introduction d'impureté élargit notablement la bande d'émission et, dans le cas de ZnO : 10^{-4} Cu, il apparaît assez nettement une structure de la bande, qui présente plusieurs composantes.

Une publication ultérieure fera connaître l'interprétation proposée de ces résultats, interprétation en rapport avec les résultats d'études diélectriques (³).

(*) Séance du 6 mai 1963.

(¹) M. L. BLANCHARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 249.

(²) Le mode de préparation des échantillons a été détaillé (³) : les concentrations ne sont données qu'à titre indicatif.

(³) M. L. BLANCHARD, *Thèse*, Masson, Paris, 1961.

(⁴) G. MONOD-HERZEN, A. T'KINT DE ROODENBEKE et H. GIQUELAIS, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 147 A.

(⁵) F. H. NICOLL, *J. Opt. Soc.*, 38, 1948, p. 817; N. RIEHL et H. ORTMANN, *Z. Elektrochem.*, 60, 1956, p. 149; Y. N. ZELIKIN et A. P. ZHUKOVSKII, *Opt. and Spect.*, 11, n° 3, 1961, p. 397.

(*Laboratoire d'Électronique et de Spectroscopie hertzienne, Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences de Rennes.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Contribution à l'étude des réactions nucléaires de spallation.* Note (*) de M. **Rui da Silveira** [1], présentée par M. Francis Perrin.

Études des réactions Bi (p, xn) Po. On a tracé les fonctions d'excitation de formation de quatre isotopes du polonium, produits par bombardement de bismuth par des protons. Les sections efficaces obtenues s'accordent assez bien avec un calcul fondé sur l'interaction directe protons-nucléons, suivie de l'évaporation d'un grand nombre de neutrons.

Nous avons poursuivi l'étude des réactions (p, xn) sur le bismuth à des énergies de protons incidents de 57 à 155 MeV. Bell et Skarsgard [2] ont exploré le domaine compris entre 10 et 80 MeV, mais l'élément polonium présente l'avantage d'avoir plus de 15 isotopes radioactifs connus. Il est donc possible de mesurer les processus d'évaporation de neutrons de noyaux très excités capables d'émettre jusqu'à 14 neutrons. Cette situation est unique dans tout le tableau périodique des éléments. Les méthodes expérimentales, séparation et mesures α, sont celles indiquées par C. Deutsch et M. Lefort [3]. Le monitorage a été amélioré grâce aux précisions apportées par C. Brun, M. Lefort et X. Tarrago [4]. Pour les embranchements α et les intensités relatives γ, on a utilisé les valeurs données par les tables de D. Strominger et coll. [5], sauf pour les isotopes 201 et 199, pour lesquels on a pris les valeurs indiquées par Belayev et coll. [6] et pour le 206, pour lequel on a pris 8 % au lieu de 5 % [7], à la suite de redétermination précise. Enfin, l'isotope 196 a été considéré émetteur α à 100 %.

Sections efficaces en millibarns.

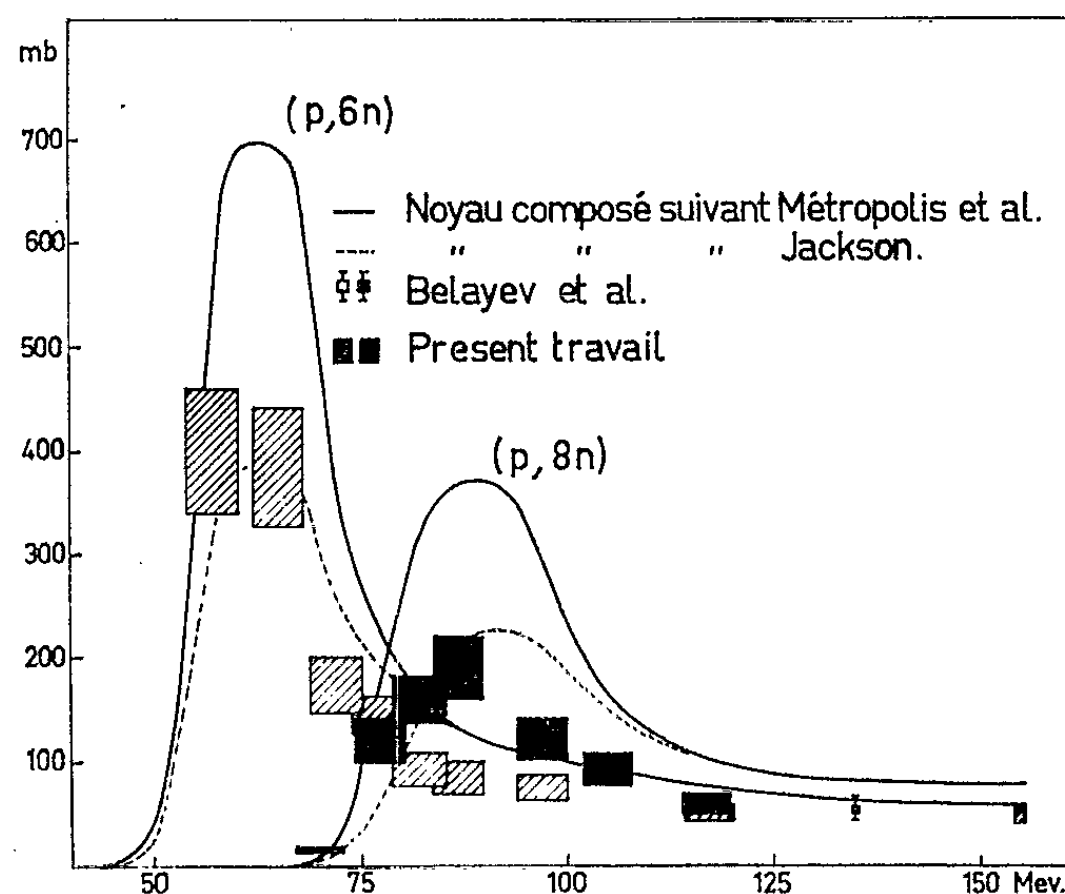
	155 MeV.		77 MeV.	
A.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
208	18 ± 1,3	23 ± 7	45 ± 3,2	20 ± 6
207	25 ± 3,9	30 ± 9	54 ± 8,4	40 ± 9
206	25 ± 2,5	32 ± 9,3	62 ± 6,2	51 ± 10
205	47 ± 6,5	49 ± 13	78 ± 11	82 ± 14
204	42 ± 5,3	55 ± 13	140 ± 18	190 (*)-230
203	50 ± 7,2	59 ± 13,5	230 ± 35	250 (*)-470
202	52 ± 6,7	78 ± 16,5	120 ± 17	65 (*)-150
201	-	75 ± 16	10 ± 1,3	1 (*)- 2,3
199	90 ± 12	109 ± 21	-	-
196	4 ± 0,8	5 ± 1,5	-	-

(*) Calculé en prenant la proportion de noyau composé indiquée par Jackson (*voir* le texte).

Le tableau indique les valeurs des sections efficaces trouvées aux énergies incidentes de 77 et 155 MeV, accompagnées des résultats des calculs effectués selon le schéma d'interaction nucléaire proposé par Serber [8]. Pour la phase de l'interaction directe, on a utilisé comme distribution des énergies d'excitation des noyaux résiduels les résultats détaillés de calculs

de Montecarlo ([9]), communiqués par Friedlander. Pour l'évaporation à partir de ces noyaux, on a utilisé les résultats de calculs effectués par Lefort et coll. ([10]) à l'ordinateur I. B. M. 650 selon les principes définis par Jackson ([11]).

Mais, la température nucléaire a été prise comme une fonction de l'énergie d'excitation moyenne $E^*/2$, où E^* représente l'excitation au début de la chaîne d'évaporation. Le choix de cette fonction $E = f(t)$ a été guidé par le tracé des fonctions d'excitation dans un domaine d'énergie allant de 50 à 155 MeV, pour les quatre isotopes 204, 203, 202 et 201. On a comparé les résultats expérimentaux aux valeurs qu'on peut calculer à partir des données sur la distribution des noyaux excités, obtenues par interpolation des résultats de Metropolis et coll. à 82 et 155 MeV.



Sur la figure, les courbes indiquées pour les isotopes 204 et 202 ont été obtenues, soit en prenant la proportion de noyau composé de Metropolis et coll. ([9]), soit celle de Jackson. On voit que, dans les deux cas, le seuil et le maximum sont en accord avec l'expérience, à la condition d'avoir choisi, pour $E = f(t)$, l'expression

$$E = \frac{A}{19} t^2 + \frac{A}{100} t^3.$$

On remarquera que les valeurs théoriques sont en général plus élevées, et qu'en prenant le noyau composé de Metropolis et coll., l'écart peut être supérieur à 50 %. On a pensé expliquer le désaccord par la fission intervenant sur les noyaux de polonium les plus déficients en neutrons. Les rapports γ_n/γ_f ont été calculés d'après l'expression de Fujimoto et Yamaguchi ([12]), $\gamma_n/\gamma_f = (TA^{2/3}/10) \exp[(B_f - B_n)/T]$ avec les seuils B_f calculés selon Swiatecki ([13]). Cependant, les corrections ne sont supérieures

à 10 % qu'à partir de (P, 12n). On a aussi tenté d'examiner la part d'évaporation de protons qui est négligée dans l'approximation de Jackson, mais une estimation approximative ([10]) n'explique peut-être pas complètement le désaccord. Cependant, il faut remarquer qu'une marge d'erreur importante existe dans les calculs de Montecarlo. En tout état de cause, la proportion de noyau composé plus faible, indiquée par Jackson, semble mieux convenir. Par ailleurs, des travaux soviétiques à une énergie de 135 MeV sont en accord expérimental complet avec les nôtres. Ces auteurs ([14]) ont effectué des calculs qui semblent moins élaborés que ceux de Metropolis et coll., mais plus en accord avec leurs résultats expérimentaux.

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) Boursier de l'Instituto de Alta Cultura (Lisbonne).

([2]) *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 745.

([3]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3624.

([4]) *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 371.

([5]) D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER et G. T. SEABORG, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 585.

([6]) B. N. BELAYEV, A. V. KALIAMIN et A. N. MURIN, *Izvet. Akad. Nauk.*, 25, 1961, p. 874.

([7]) MOMYER et HYDE, *J. Inorg. N. Chem.*, 1, 1955, p. 274.

([8]) *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1114.

([9]) N. METROPOLIS, R. BIVINS, M. STORM, A. TURKEVICH, J. M. MILLER et G. FRIEDLANDER, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 185.

([10]) M. LEFORT, G. N. SIMONOFF et X. TARRAGO, *Nucl. Phys.*, 25, 1961, p. 216.

([11]) *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 767.

([12]) *Proc. Theor. Phys.*, 5, 1950, p. 76.

([13]) Communication privée (1962).

([14]) B. N. BELAYEV, A. V. KALIAMIN et A. N. MURIN, *Dokl. Akad. Nauk*, 140, 1961, p. 337.

(*Institut du Radium* et *Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés semi-conductrices de poudres d'oxyde de cadmium.* Note (*) de MM. **Yves Colin** et **Rolland Tufeu**, présentée par M. Jean Lecomte.

Wright (¹) et Bastin (²) ont montré que, au moins à haute température, les électrons de conduction de l'oxyde de cadmium sont diffusés par les vibrations optiques du réseau.

Ayant signalé dans une Note précédente (³) comment on pouvait mettre en évidence, pour des oxydes préparés sous vide à basse température, la diffusion des électrons par les impuretés ionisées du réseau (⁴), nous nous sommes attachés depuis, en modifiant systématiquement les conditions de préparation et notamment les facteurs atmosphère et température, à relier entre eux, par des mesures conjuguées de conductivité et de pouvoir thermoélectrique, les résultats divers obtenus jusqu'ici.

Les figures suivantes résument nos observations dans le domaine de température de 90 à 400°K, auquel nous étions limités, observations effectuées sur des spécimens comprimés à environ 1000 kg/cm².

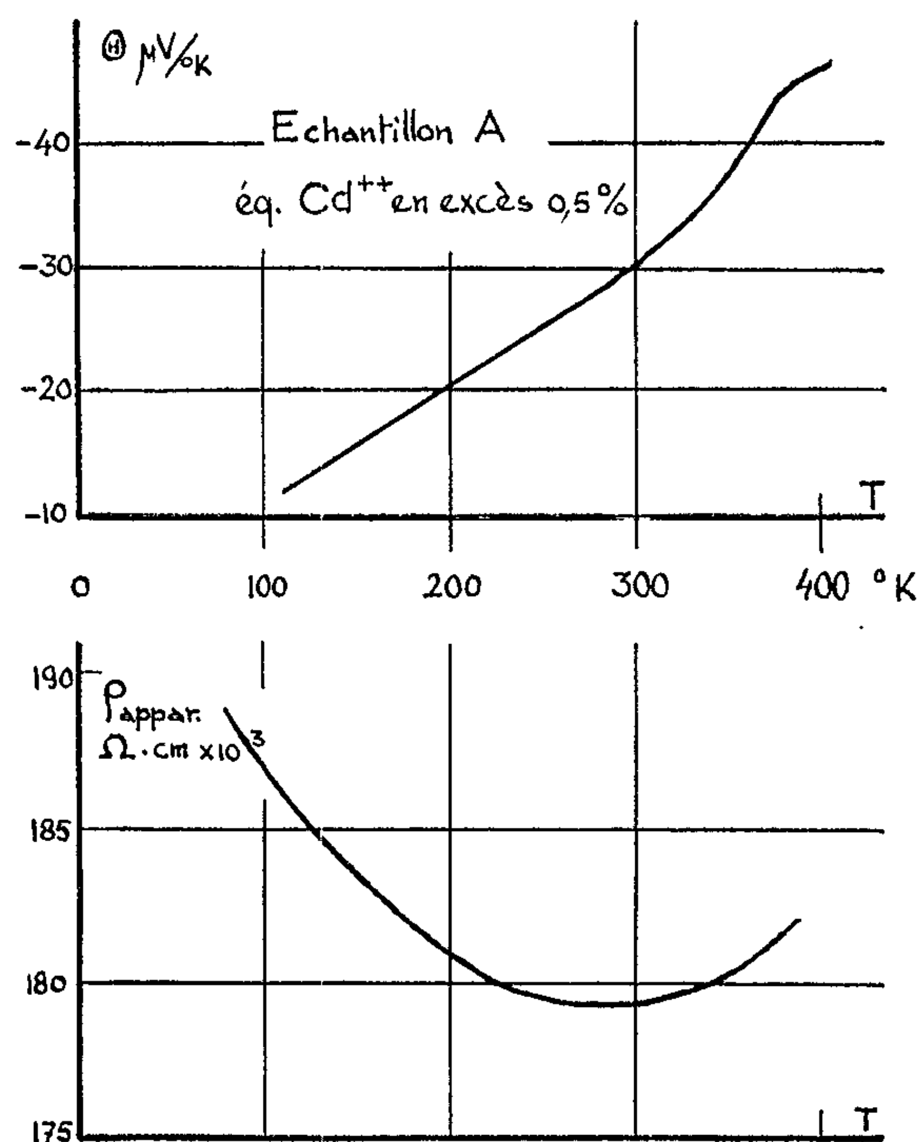


Fig. 1.

L'échantillon A (*fig.* 1) préparé par déshydratation de Cd $(OH)_2$, sous vide à 210°C, est ocre, et contient de l'ordre de 0,5 % d'équivalent de cadmium en excès dosé par manganimétrie, soit environ 5.10^{19} électrons

par gramme de produit à 20°C. Les courbes de résistivité et de pouvoir thermoélectrique en fonction de la température montrent, aux alentours de 300°K, le passage très net du mécanisme de diffusion par les impuretés ionisées au mécanisme de diffusion par les vibrations optiques du réseau.

Ce passage entre les deux types de diffusion est visible à plus basse température sur les courbes de la figure 2, relatives à un échantillon B de même origine que l'échantillon A, mais recuit à l'air à 320°C pendant 72 h, puis trempé; l'équivalent de cadmium en excès n'est plus que de 0,35 %.

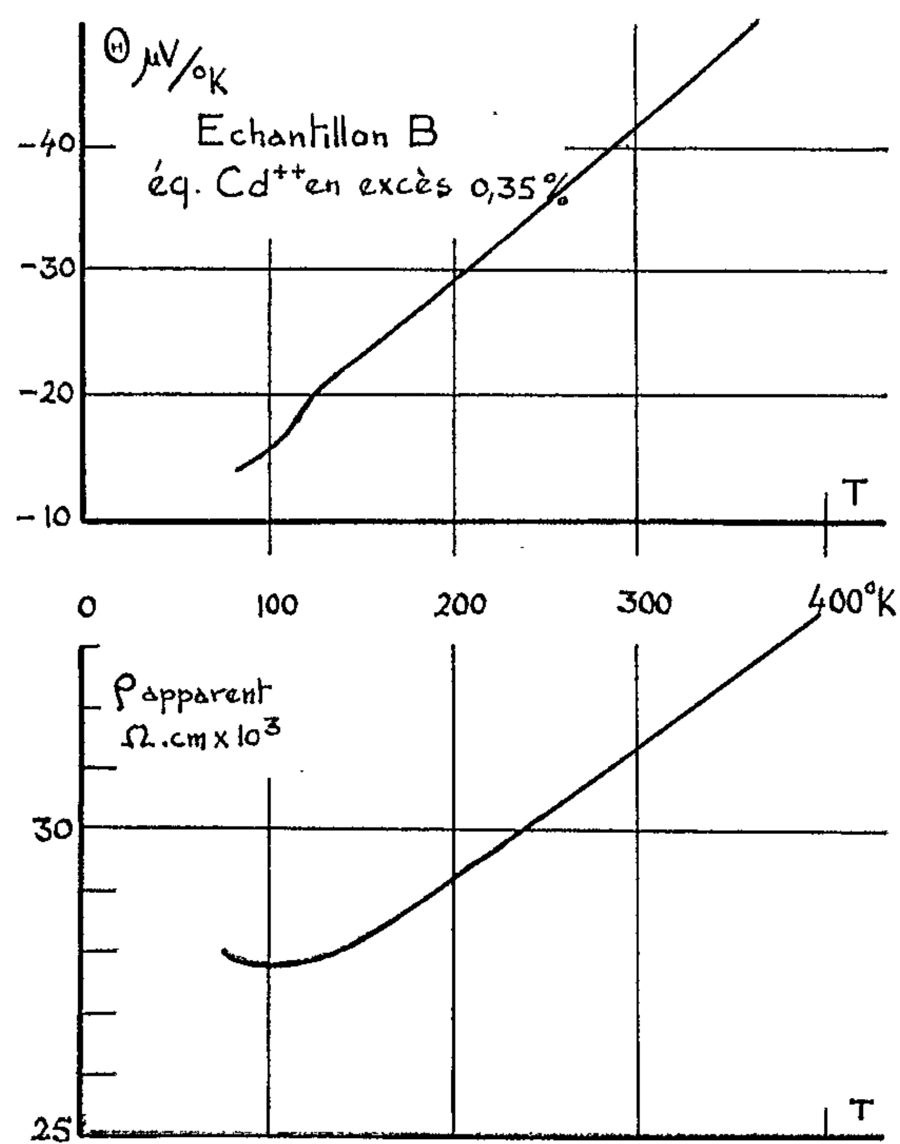


Fig. 2.

Nous avons alors utilisé (*fig.* 3) un oxyde spectroscopiquement pur Johnson-Matthey : ce faisant, nous espérions nous rapprocher le plus possible des oxydes étudiés par Wright et Bastin. Les courbes de résistivité obtenues sont, en effet, toutes semblables à celles qu'ont publiées ces deux auteurs; toutefois l'étude de l'effet thermoélectrique en fonction de la température indique, au-dessous de 180°K, l'existence d'une diffusion des électrons sur les impuretés ionisées du réseau. Ne désirant donner ici que des résultats expérimentaux, nous insisterons cependant sur l'importance des mesures thermoélectriques pour l'interprétation des phénomènes observés, et sur l'utilité de la confrontation des données expérimentales et des expressions tant de la théorie formelle que de la théorie d'Howarth et Sondheimer ([5]) de la conductivité électronique dans les cristaux ioniques.

Pour terminer, nous signalerons, qu'en cherchant à faire rentrer de l'oxygène dans le réseau d'oxydes du type A, nous avons abouti à des échantillons tels que C, dont le comportement montré par la figure 4 est

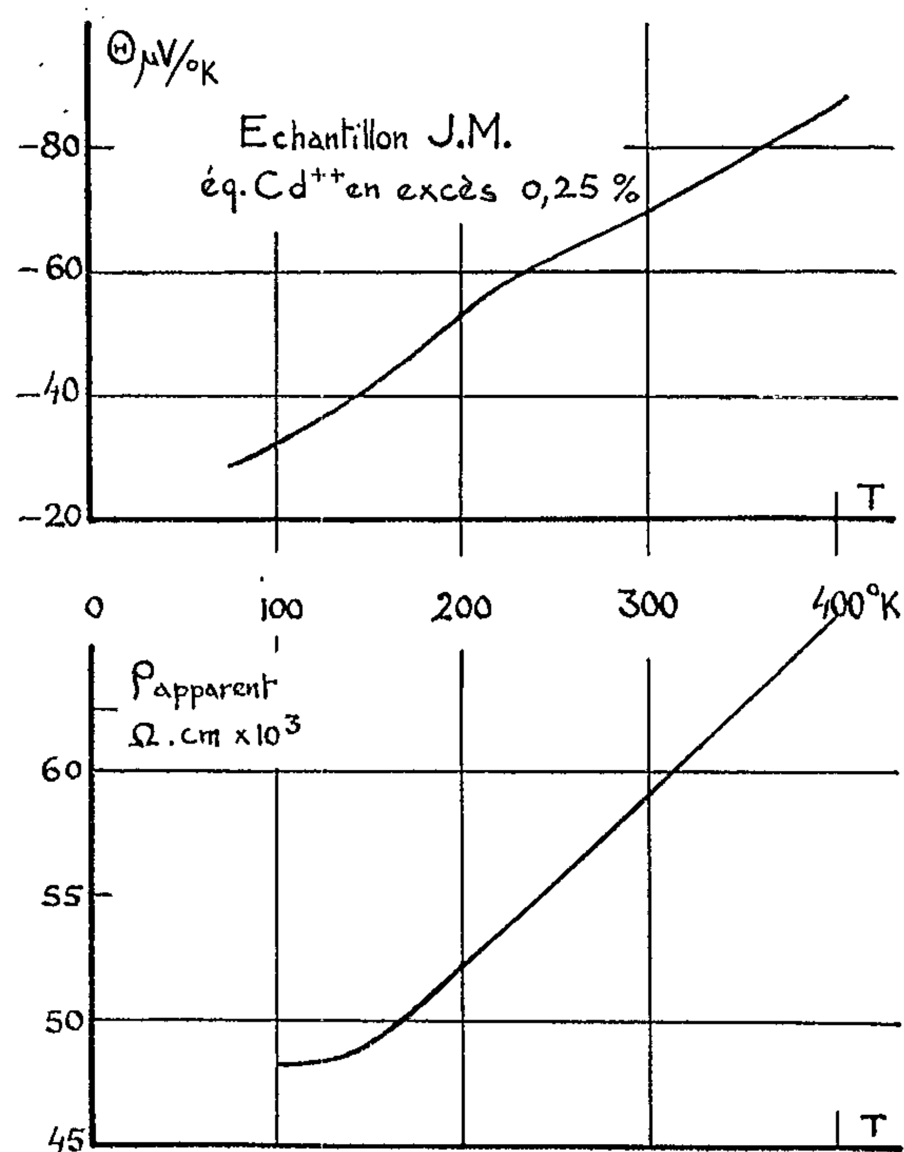


Fig. 3.

très analogue aux températures élevées à celui qu'a décrit Hogarth ([6]), constatant que la résistivité de ses spécimens croissait lentement avec

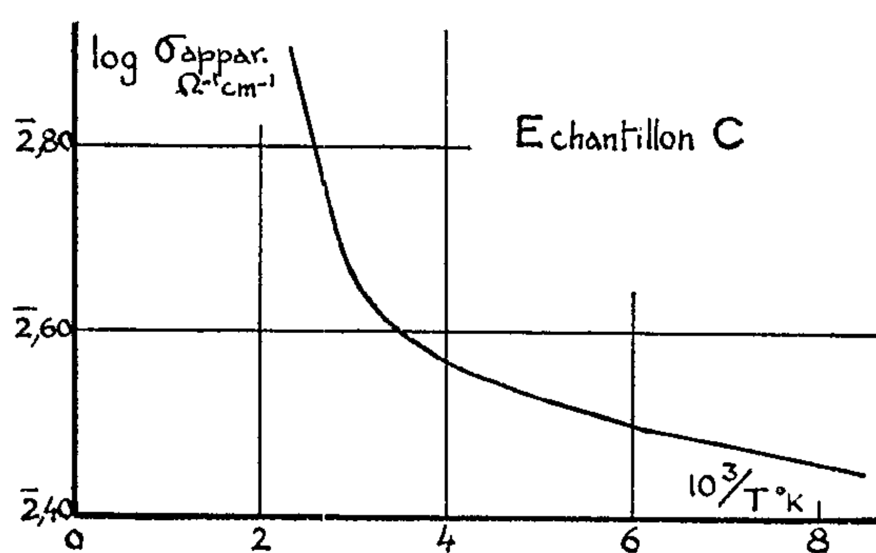


Fig. 4.

la température pour décroître ensuite rapidement suivant une loi exponentielle. Dans l'état actuel de nos recherches, nous ne saurions décider si l'oxygène a effectivement pénétré dans le réseau des microcristaux ou s'il est seulement adsorbé.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) R. W. WRIGHT, *Proc. Phys. Soc.*, A 64, 1951, p. 350.

(2) J. A. BASTIN et R. W. WRIGHT, *Proc. Phys. Soc.*, A 68, 1955, p. 312.

(3) Y. COLIN et C. FOURRIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4453.

(4) Trompés par une mauvaise interprétation dans nos dosages et confirmés dans cette erreur par la couleur des échantillons, nous leur avions alors attribué 0,05 % d'équivalent de cadmium en excès, tandis qu'ils en contenaient en fait 0,5 % : Les électrons correspondants sont d'ailleurs fournis, dans ce cas, à la fois par des vacances d'oxygène et par des atomes de cadmium interstitiels.

(5) D. J. HOWARTH et E. H. SONDHEIMER, *Proc. Roy. Soc.*, A 219, 1953, p. 53.

(6) C. A. HOGARTH, *Proc. Phys. Soc.*, 64, 1951, p. 691.

(Laboratoire d'Électronique et de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Rennes.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anomalie de réactivité dans le système cobalt-palladium au point de Curie du cobalt.* Note (*) de MM. **Marc Daire** et **Hubert Forestier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'anomalie de réactivité observée à la température de Curie du cobalt au cours de l'oxydation des alliages riches en palladium est fonction croissante du pourcentage du métal magnétogène; elle n'est pas liée à l'apparition du cobalt libre.

Nous avons montré qu'à la température de Curie du métal magnétogène, la réactivité de certains alliages binaires comprenant un constituant ferromagnétique passe par un maximum (1). Cette anomalie de réactivité se manifeste dans les solutions solides de première espèce, et nous avons déjà noté dans le cas de la solution solide continue nickel-cuivre que l'intensité du phénomène décroît au fur et à mesure que la dispersion des atomes magnétogènes devient plus importante (2); cette intensité tend vers zéro pour des teneurs en cuivre supérieures à 50 %. L'extinction du phénomène coïncide approximativement avec la disparition du ferromagnétisme dans le système nickel-cuivre. Il était particulièrement intéressant d'étudier ce phénomène sur des solutions solides ferromagnétiques, très pauvres en métal magnétogène : à cet égard, le système cobalt-palladium nous offre des alliages exceptionnellement intéressants qui conservent leur ferromagnétisme jusqu'à 2 % de cobalt.

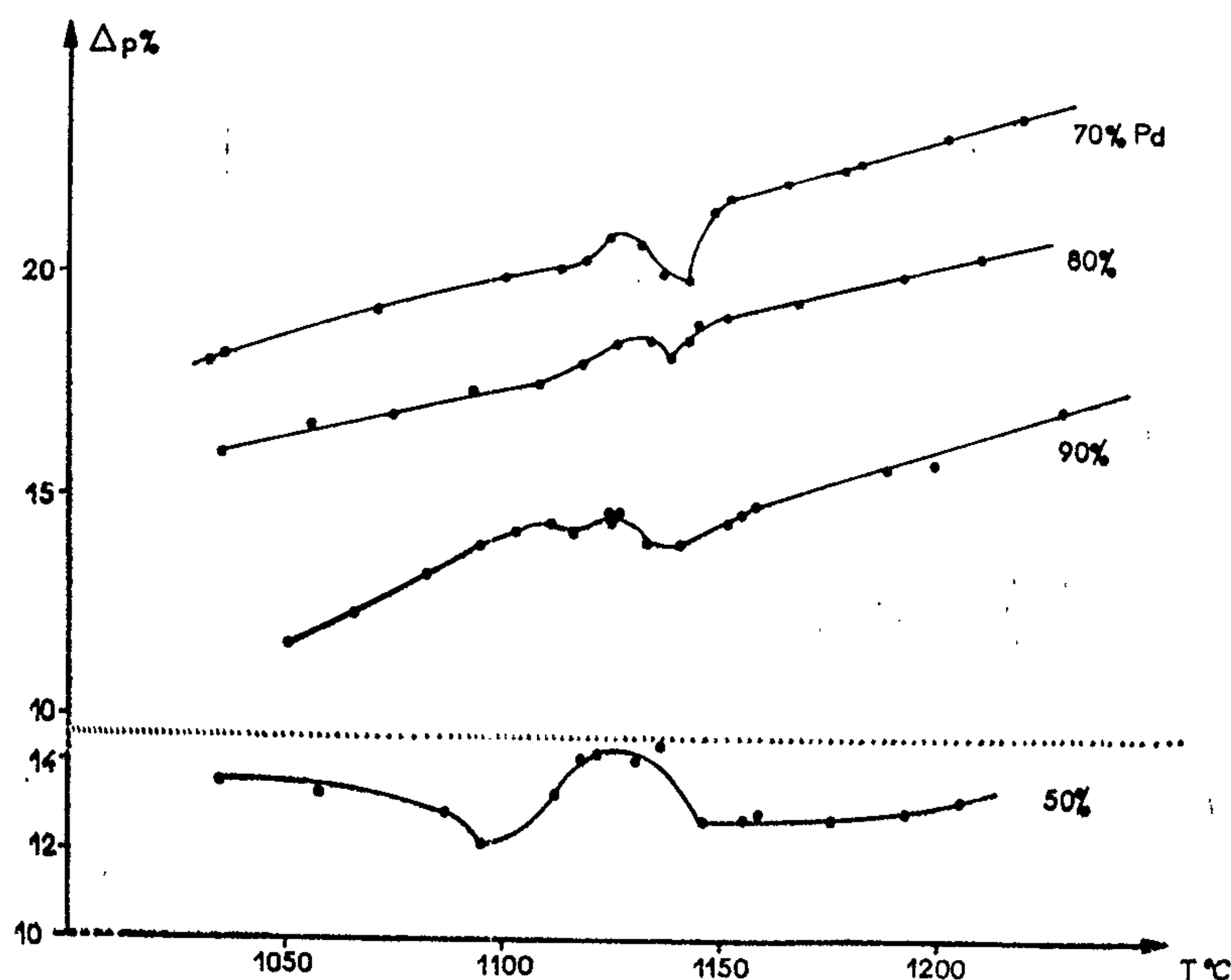


Fig. 1. — Pourcentage d'oxygène fixé par le cobalt contenu dans chaque alliage en fonction de la température.

Par ailleurs, dans une publication récente ([3]), nous avions indiqué qu'il pouvait y avoir coïncidence de l'anomalie et de la mise en liberté de métal magnétogène libre, due à une attaque sélective des constituants. Dans les alliages cobalt-palladium, le constituant le plus oxydable est au contraire le métal magnétogène et l'oxyde Pd O n'est plus stable aux températures mises en œuvre. L'oxydation des alliages cobalt-palladium au voisinage du point de Curie du cobalt (1 125°) nous permet d'éliminer l'influence possible de la formation du constituant ferromagnétique pur.

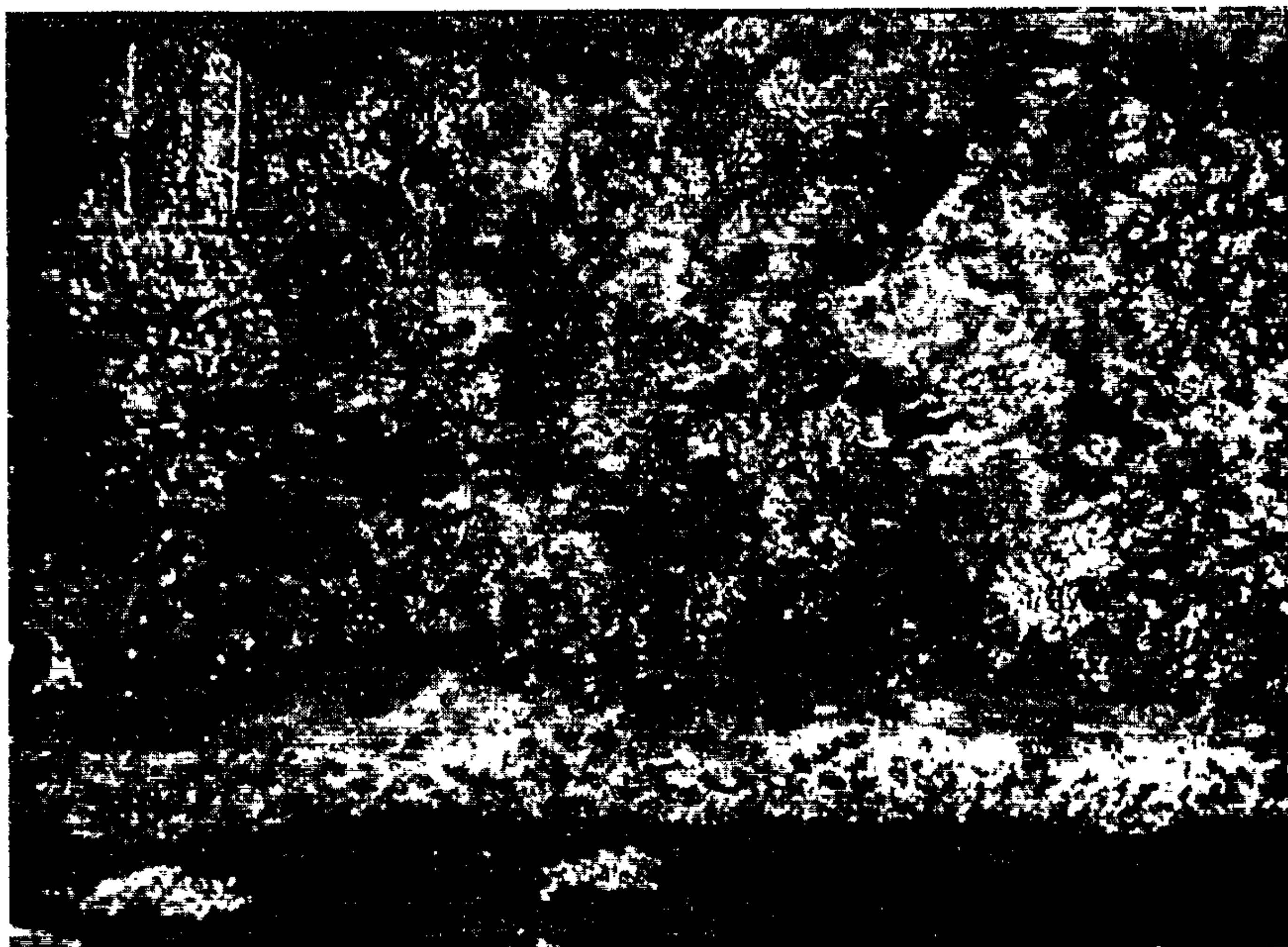


Fig. 2. — Micrographie d'une particule de limaille oxydée d'un alliage à 70 % de palladium.

L'alliage est réduit à l'état de limaille de 150 à 400 μ puis recuit sous argon spectroscopiquement pur. La progression de la réaction d'oxydation est déterminée par pesée, avant et après maintien à température constante, pendant 5 mn sous courant d'air sec. Les essais ont été effectués sur quatre alliages différents comportant 50, 70, 80 et 90 % en poids de palladium. La figure 1 représente, en fonction de la température, la variation du pourcentage d'oxygène combiné au cobalt contenu dans chaque alliage. Nous constatons qu'au point de Curie du cobalt se manifeste une anomalie de réactivité; l'intensité de cette anomalie décroît quand augmente la teneur en palladium, *mais le phénomène reste encore décelable pour une concentration correspondant à 83 % atomique de palladium.*

De plus l'absence de cobalt libre a été soigneusement vérifiée par l'analyse thermomagnétique. L'analyse aux rayons X et par diffraction électronique de la pellicule d'oxydes montre que l'oxydation donne naissance à l'oxyde CoO, et à du palladium métallique pur. La micrographie (*fig.* 2) nous permet

de distinguer sous une pellicule d'oxyde externe une « zone » métallique très riche en palladium. Il s'établit donc un gradient de concentration entre l'alliage inattaqué, et cette zone métallique. Cette hypothèse est confirmée en réalisant un diagramme de diffraction par réflection sur des grains de limaille enrobés et polis, à l'aide du diffractomètre à compteur Geiger-Philips : nous observons, entre les raies 111 et 200 du palladium formé et de l'alliage initial, l'existence d'un fond continu dû aux solutions solides intermédiaires (*fig.* 3).

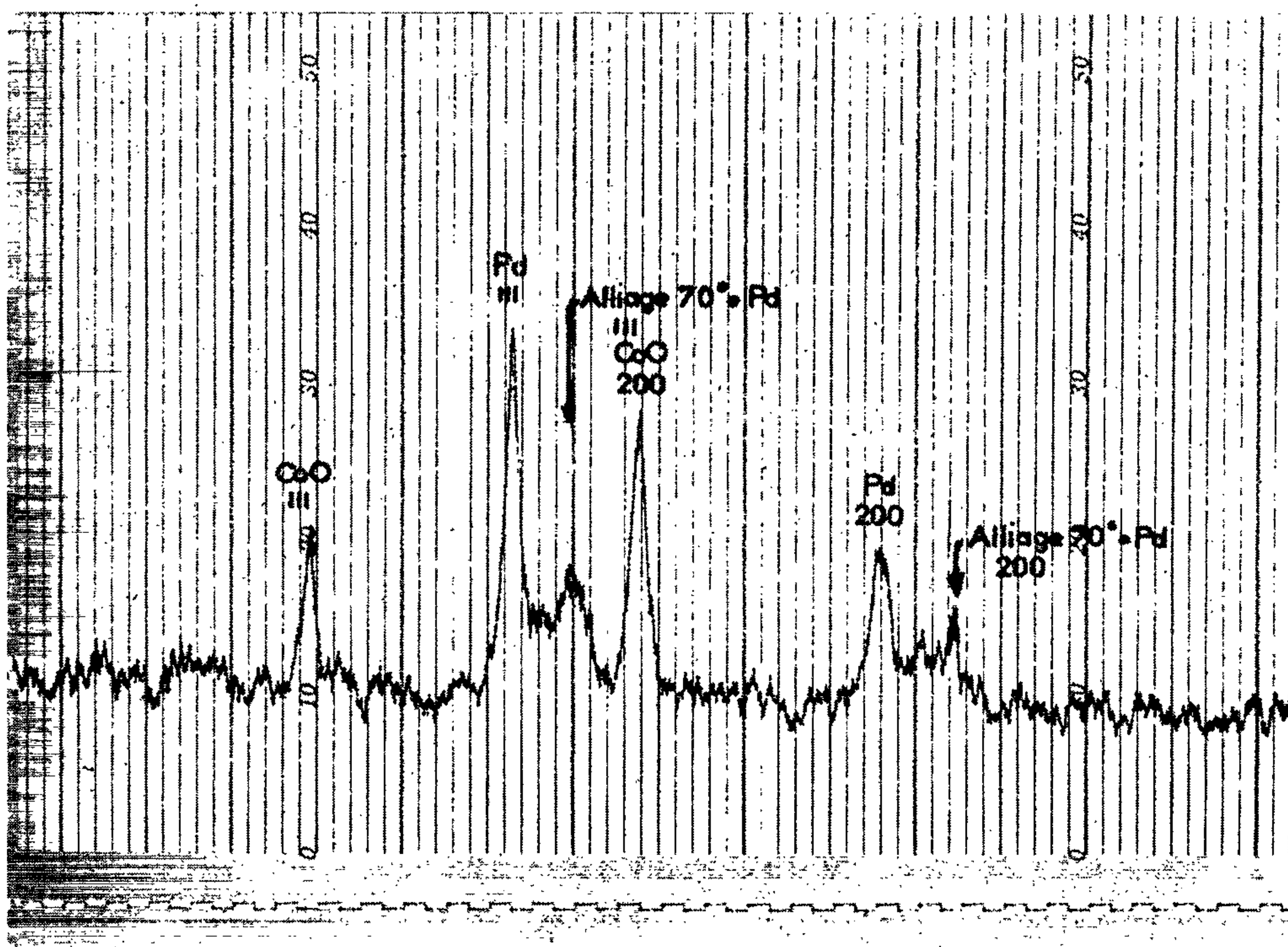


Fig. 3. — Spectrogramme de rayons X de limaille oxydée d'un alliage à 70 % de palladium.

Donc, en accord avec les résultats de Kubaschewski et von Goldbeck ([4]), relatifs aux alliages très voisins Ni-Pt, nous pouvons admettre que l'oxydation se poursuit par migration du cobalt à travers la couche de palladium. Ces résultats nous conduisent à penser que l'anomalie de réactivité peut être due, soit à une perturbation de la diffusion du cobalt au voisinage du point de Curie, soit à une réactivité anormale des atomes de cobalt en solution durant la transformation ferromagnétique.

Nous confirmons nos résultats antérieurs : l'anomalie de réactivité observée au point de Curie du métal magnétogène dans une solution solide continue dépend de la teneur en constituant ferromagnétique.

De plus, l'ensemble de ces résultats met en évidence deux faits importants :

1° L'anomalie de réactivité est observable même dans les solutions solides ferromagnétiques où la teneur en métal magnétogène est très faible.

2° Cette anomalie se manifeste dans les solutions solides binaires de première espèce quelle que soit l'oxydabilité relative des deux constituants, c'est-à-dire qu'elle n'est pas liée à l'apparition de métal magnétogène libre.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) H. Forestier et G. Nury, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1297.

(2) M. Daire et H. Forestier, *IVe Int. Symp. on the Reactivity of Solids*, Amsterdam, 1960, p. 122.

(3) M. Daire et J. Boissier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1099.

(4) O. Kubaschewski et O. von Golbeck, *J. Inst. Metals*, 1949, p. 255.

(Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Stabilité du proton tétrasolvaté.*
Note (*) de M. **Georges Perrault**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude de la stabilité électrostatique du proton tétrasolvaté, ce qui permet d'envisager une explication pour certaines anomalies de conductivité et de réactivité chimique dans le système binaire eau-acide acétique.

Nous avons envisagé, à partir de résultats antérieurs, l'existence en solution aqueuse de protons tétrahydratés $(H_2O)_4p^+$ [1] et en solution acétique de protons tétraacétiques $(CH_3COOH)_4p^+$ [2]. La coexistence de ces deux édifices doit permettre d'expliquer certaines anomalies constatées.

Nous évaluons la valeur de l'énergie électrostatique de liaison du système constitué par un proton au sein du tétraèdre joignant les centres polaires négatifs des molécules solvatantes. Nous trouvons en désignant par x la distance du proton au sommet correspondant :

$$E_x = \frac{e\mu}{\varepsilon} f(x),$$

où μ est le moment dipolaire de la molécule solvatante et

$$f(x) = \frac{1}{x(x+\delta)} + \frac{3}{\frac{a^2}{3} + \left[\frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}} - x\right]^2 + \delta\sqrt{\frac{a^2}{3} + \left[\frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}} - x\right]^2}},$$

où a est la distance séparant les centres polaires négatifs de deux des molécules solvatantes et δ la longueur du doublet équivalent; le premier terme représente l'action du sommet origine et le second, celle des trois autres sommets. Ce dernier présente un maximum lorsque le proton est situé au pied de la hauteur. Nous constatons, quelle que soit la valeur des paramètres μ, δ, a, que $f(x)$ passe par un minimum relatif pour une valeur x_+ correspondant au centre du tétraèdre. Nous représentons (*fig.* 1) les variations de $f(x)$ pour les valeurs

$$a = 1{,}60\ \text{Å}, \qquad \delta = 0{,}19\ \text{Å}, \qquad \mu = 1{,}87\ \text{Debye}$$

Pour que le proton puisse être libéré, il doit acquérir une énergie supérieure à celle correspondant au seuil d'énergie dont la valeur est très peu différente de l'énergie de liaison E_+, d'où la confusion de ces deux grandeurs faite précédemment [3].

Nous avons étudié les variations de l'énergie de liaison en fonction des variations des trois paramètres μ, a et la charge q du moment dipolaire équivalent à la molécule définie par

$$\mu = q\,\delta.$$

Nous constatons :

— pour des valeurs μ et q constantes, l'énergie E_+ décroît lorsque a augmente, ce qui laisse apparaître le peu de stabilité d'un système de grande dimension;

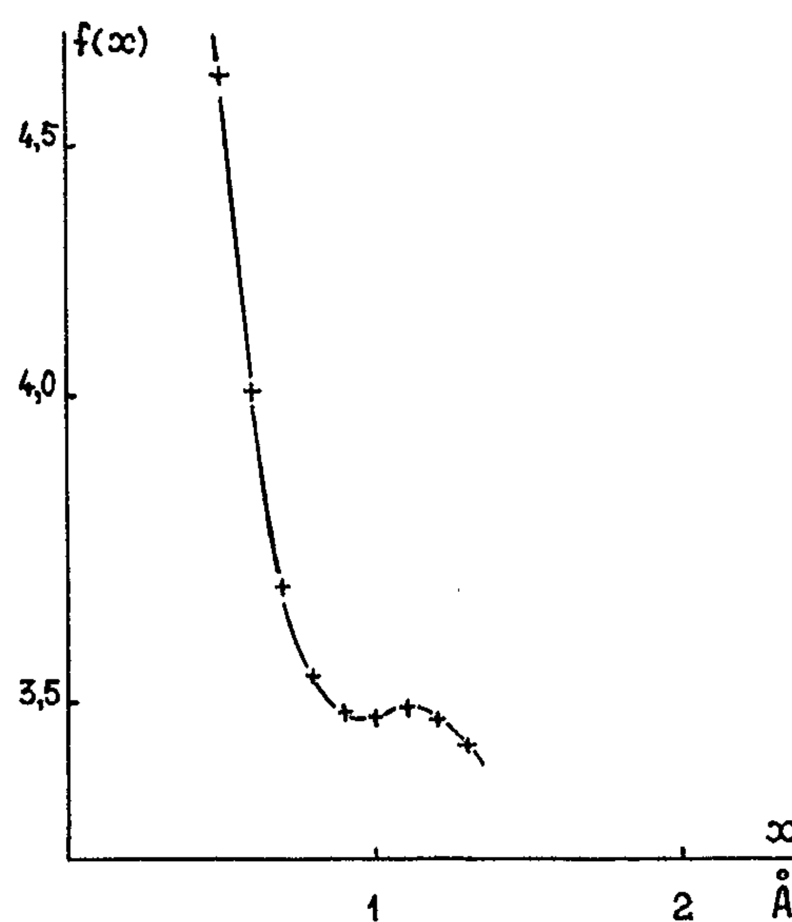


Fig. 1.

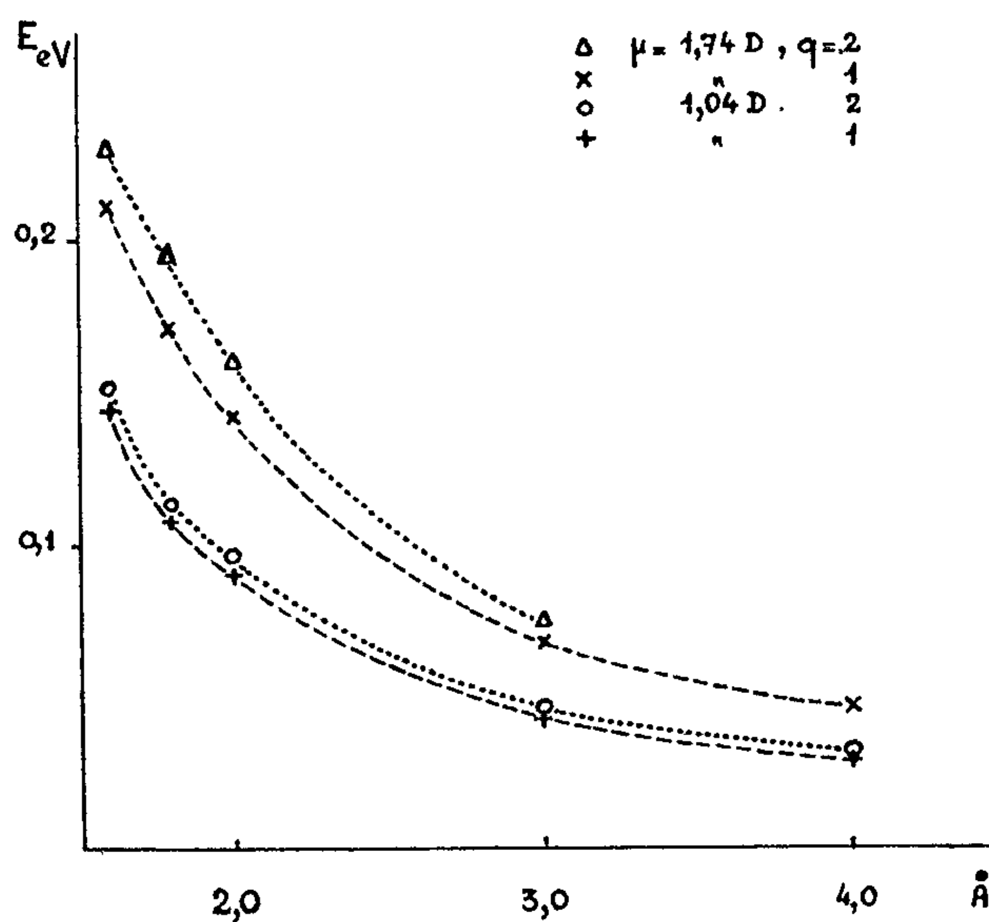


Fig. 2.

— pour les valeurs μ et a constantes, l'énergie croît avec la charge q;

— pour les valeurs a et q constantes, l'énergie croît avec le moment dipolaire.

Nous avons représenté (*fig.* 2) les variations de E_+ pour des valeurs de a allant de 1,6 à 4 Å, des valeurs de μ égales à 1,04 D, valeur moyenne pour

l'acide acétique liquide (7) et 1,74 D, valeur pour la molécule CH_3COOH à l'état gazeux (6), et des charges égales à 1 ou 2 unités.

La valeur de l'énergie de liaison de $(H_2O)_4p^+$: 0,26 eV environ (3) est nettement supérieure aux valeurs calculées pour l'acide acétique. Si nous calculons les coefficients d'activation de conductibilité (4), nous constatons que le coefficient de $(H_2O)_4p^+$ est au minimum 10 fois supérieur à celui de $(CH_3COOH)_4p^+$.

Cette grande différence de stabilité permet de comprendre l'influence prépondérante que semblent avoir les protons tétraacétiques dès leur apparition en quantité même faible au sein du mélange eau-acide acétique, aussi bien du point de vue de la conductibilité (2) que de celui de la réactivité chimique [(1), (5)].

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, juillet 1960.

(2) G. Perrault et J. Brenet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 436.

(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4145.

(4) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3779.

(5) G. Perrault et J. Brenet, *Electrochimica Acta*, 5, 1961, p. 13.

(6) C. P. Smyth, *Dielectric Behaviour and Structure*, Mac Grawhill, New York, 1955, p. 304.

(7) B. Brieglieb, *Z. Phys. Chem.*, 10 B, 1930, p. 205.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps Solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Coefficient absolu de température d'une électrode dans un solvant quelconque.* Note (*) de M. **Jean-Claude Lauer**, présentée par M. Louis de Broglie.

La dérivation de l'expression du potentiel absolu à l'interface électrolyte-électrode conduit au coefficient absolu de température de l'électrode considérée et à la différence des coefficients thermiques de cette même électrode plongée dans deux solvants.

Les grandeurs physiques entrant dans l'expression des potentiels absolus des divers types d'électrodes sont toutes des fonctions de la température, fonctions dont quelques-unes restent encore totalement inconnues. La première de ces grandeurs est l'enthalpie de sublimation du métal qui apporte la contribution suivante au coefficient thermique absolu :

$$\frac{\partial L}{\partial T} = Cp_{M\,(gaz)} - Cp_{M\,(solide)}.$$

Pour une électrode à gaz, cette grandeur se trouve remplacée par l'enthalpie de dissociation de la molécule gazeuse dont la dérivée par rapport à la température n'est pas connue.

L'énergie réticulaire n'intervient que dans les électrodes d'espèce supérieure à l'unité et sa variation avec la température se traduit par

$$\frac{\partial U}{\partial T} = Cp_{MX\,(solide)} - Cp_{M^{n+}\,(gaz)} - Cp_{X^{n-}\,(gaz)}.$$

Par ailleurs, Meesen (1) donne, pour le travail d'extraction des électrons,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \delta_0 + 2\delta_1 T$$

en précisant que l'ordre de grandeur des coefficients est pour δ_0, 10^{-4} et pour δ_1, 10^{-7} V/°K. La relation de Seitz (2) possède peut-être un sens physique plus prononcé, mais elle n'est pas exploitable actuellement.

Le potentiel d'ionisation I obéit à une fonction inconnue de la température ainsi d'ailleurs que l'affinité électronique. Il en est de même pour le potentiel superficiel métal-vide, grandeur déjà mal connue en soi.

A partir de la loi de Lange (3), nous donnons une expression représentant la variation avec la température du potentiel superficiel solvant-gaz inerte

$$\frac{\partial \chi_s}{\partial T} = -K_s \frac{\delta'.\gamma(T-T_0)^3 - (2\mu\gamma - \delta'.\beta)(T-T_0)^2 - \left(\frac{4}{3}\mu\beta - \delta'.\alpha\right)(T-T_0) - \frac{2}{3}\mu\alpha + \delta'}{[1 + \alpha(T-T_0) + \beta(T-T_0)^2 + \gamma(T-T_0)^3]^{\frac{5}{3}}},$$

K_s étant une constante caractéristique du solvant, δ' le coefficient de température du moment dipolaire μ du solvant ($\mu = \mu_0 + \delta' T$), alors que α, β et γ représentent les coefficients de dilatation thermique du solvant

considéré. L'indice o est relatif à la température standard et l'expression ci-dessus se simplifie évidemment si l'on s'intéresse au coefficient thermique du potentiel superficiel à 298,16°K.

Les grandeurs qui restent à considérer sont : l'entropie dont la dérivée s'écrit

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_P}{T}$$

et, finalement, l'enthalpie libre de solvatation qui par dérivation nous donnera [4] l'entropie de solvatation.

Nous parvenons ainsi à une expression du coefficient absolu de température qui se traduit par exemple pour une électrode de seconde espèce par

$$\frac{\partial \Delta\varphi_{M/MX/X^{n-}}}{\partial T} = \frac{1}{nF}\left[C_{P_{M\,(gaz)}} - C_{P_{M^{n+}\,(gaz)}} - C_{P_{X^{n-}\,(gaz)}} + \frac{\partial I_M}{\partial T} - n\,(\delta_{0M} + 2\,\delta_{1M}T)\right] + \frac{1}{nF}\left[S_{M\,(solide)} - S_{MX\,(solide)} - \Delta S_{X^{n-}}\right] + \frac{\partial \chi_M}{\partial T} - \frac{\partial \chi_s}{\partial T}.$$

Nous obtenons des expressions analogues pour les autres espèces d'électrodes.

Il faut noter que dans tout ce qui précède nous avons toujours raisonné sur des potentiels normaux. Si l'activité de nos solutions est égale à l'unité à 298,16°K, elle ne le sera plus à une température différente de la température de référence. Comme nous nous plaçons à dilution infinie, la théorie de Debye-Hückel est applicable et conduit pour une solution d'un électrolyte 1-1 à la relation

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{RT}{F}\,\mathrm{Log}\,a_{ion}\right] = \frac{R}{F}\,\mathrm{Log}\,c - \frac{3}{2}\,\frac{R}{F}(1 + LT)\,\frac{Ac^{\frac{1}{2}}}{(\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}} + \frac{RT}{Fc}\,\frac{\partial c}{\partial T}\left[1 - \frac{Ac^{\frac{1}{2}}}{2\,(\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}}\right],$$

A étant la constante caractéristique de la théorie de Debye-Hückel, c la concentration de l'ion qui impose le potentiel et L le coefficient caractéristique de la loi de variation avec la température de la constante diélectrique du solvant. L'application de la formule précédente montre que l'influence de la variation d'activité sur le coefficient thermique est faible quoiqu'elle ne soit pas totalement négligeable. Nous appuyant sur des résultats précédents, nous traitons le problème de la différence de coefficient thermique d'une même électrode dans deux solvants différents contenant le même ion. Nous écrirons

$$\frac{\partial \Delta U_{h\,(aq.)}}{\partial T} = \frac{\partial \Delta\varphi_{(2)}}{\partial T} - \frac{\partial \Delta\varphi_{(1)}}{\partial T} = \frac{\partial U_{h\,(aq.)_{(2)}}}{\partial T} - \frac{\partial U_{h\,(aq.)_{(1)}}}{\partial T}.$$

Nous montrons que

$$\frac{\partial \Delta U_{h\,(aq.)}}{\partial T} = \pm\,\frac{1}{nF}\left[\Delta S_{ion_{(2)}} - \Delta S_{ion_{(1)}}\right] \pm \left(\frac{\partial \chi_{s_{(2)}}}{\partial T} - \frac{\partial \chi_{s_{(1)}}}{\partial T}\right),$$

le signe + étant valable dans le cas où c'est un cation qui impose son potentiel et le signe — lorsque c'est un anion. Nous énoncerons : *le coefficient*

absolu de température d'une électrode de première, seconde ou troisième espèce dans le solvant (2) *diminué de celui dans le solvant* (1) *est, en première approximation, égal à la différence des entropies de solvatation de l'ion qui détermine le potentiel dans les deux solvants.*

Signalons que, dans le cas d'une électrode rédox, les termes relatifs aux potentiels superficiels s'éliminent et nous avons exactement pour la différence de coefficient thermique d'un même système rédox dans deux solvants

$$\frac{\partial\Delta\varphi_{(2)}}{\partial T}-\frac{\partial\Delta\varphi_{(1)}}{\partial T}=\frac{1}{nF}[\Delta S_{Ox_2}-\Delta S_{Ox_1}-(\Delta S_{Red_2}-\Delta S_{Red_1})].$$

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) A. MEESEN, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 519.
([2]) F. SEITZ, *Théorie moderne des solides*, 1949, p. 449.
([3]) E. LANGE, *Z. Elektrochem.*, 55, 1951, p. 76.
([4]) J. C. LAUER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1293.

(Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la structure des dépôts électrolytiques de chrome.* Note (*) de M. **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

En dépit de nombreuses tentatives la structure des dépôts électrolytiques de chrome n'a jamais été observée nettement [1]. Toutefois, la grande dureté et l'élargissement des raies des diagrammes de rayons X de ces dépôts laissent supposer l'extrême finesse de la cristallisation, et il est vraisemblable que les techniques micrographiques habituelles ne peuvent convenir dans ce cas.

Nous avons donc appliqué la nouvelle méthode de polissage-attaque employée avec succès pour le chrome de fusion contenant des traces d'azote [2].

L'étude a porté sur la section droite des trois dépôts épais (0,8 à 1,6 mm). Le dépôt n° 1, d'origine étrangère, correspond à la purification électrolytique du chrome. Les dépôts n°s 2 et 3 ont été formés sur acier rectifié, à partir du bain chromique classique, respectivement à 45°C et sous 25 A/dm^2, à 60°C et sous 75 A/dm^2.

Les conditions essentielles des observations peuvent se résumer comme suit :

1°. Les trois dépôts possèdent des caractéristiques structurales communes qui doivent être considérées aux échelles macroscopique, microscopique et submicroscopique.

2° La macrostructure est définie par des domaines en forme de colonnes, ou plutôt d'éventails, d'ouverture variable, qui s'individualisent à partir de la surface de base, ou à une petite distance de celle-ci, et dont l'axe est sensiblement normal au plan moyen de cette surface (*fig.* 1).

3° Chaque domaine macroscopique est constitué d'un assemblage de très petits éléments fibreux de faciès parfois spécifique (*fig.* 2).

A chaque niveau, c'est-à-dire sur le front de croissance du dépôt, l'orientation géométrique des fibres à l'intérieur d'un domaine n'est pas uniforme. Dans la région axiale elles se disposent normalement au plan moyen de la cathode, tandis qu'elles s'épanouissent vers la périphérie, en s'inclinant d'autant plus que l'angle d'ouverture à la base est plus grand.

Ainsi la frontière entre domaines adjacents est matérialisée par la rencontre de deux systèmes d'éléments fibreux possédant chacun sa propre orientation (*fig.* 2 et 5).

4° Cette sous-structure fibreuse rend compte de la réactivité de la section à la lumière polarisée, les contrastes observés entre domaines correspondant bien à la désorientation graduelle des fibres à partir des régions centrales (*fig.* 1 et 4).

Il ne s'agit donc pas d'une anisotropie au sens cristallographique, mais d'un effet lié à la microgéométrie de la surface attaquée [3]. D'ailleurs il est



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Dépôt n° 1. Attaque HCl alcoolique.
Photographie en lumière polarisée montrant la croissance des domaines macroscopiques à partir de la base (*en bas*) (G × 63).

Fig. 2. — Même section que la figure 1.
Photographie en contraste interférentiel montrant la sous-structure de deux domaines macroscopiques (G × 525).

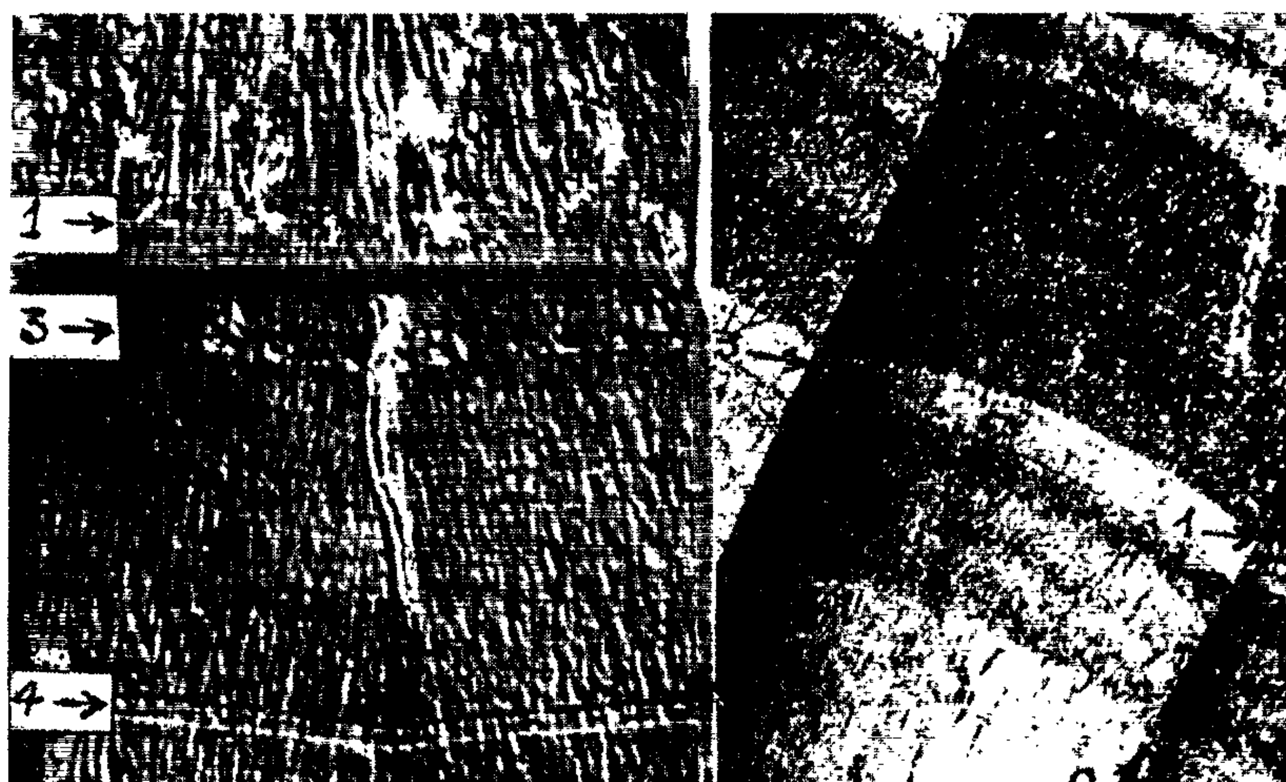


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Spécimen n° 2. Attaque anodique.
Photographie en contraste interférentiel montrant la brutale modification de la structure fibreuse correspondant à une bande macroscopique (G × 1 600).

Fig. 4. — Même section que la figure 3 après attaque HCl alcoolique. Photographie en lumière polarisée montrant les domaines macroscopiques stratifiés. Les chiffres repèrent les niveaux indiqués sur la figure 3, *b* et *c* sont les frontières des domaines macroscopiques (G × 160).

facile de vérifier que cet effet est observable sur une réplique plastique de la section ([4]).

5° Les hétérogénéités en forme de bâtonnets représentant les fissures tendent à prendre l'orientation des fibres (*fig.* 2 et 5), d'où le motif dendritique visible à l'intérieur des domaines (*fig.* 1 et 4).

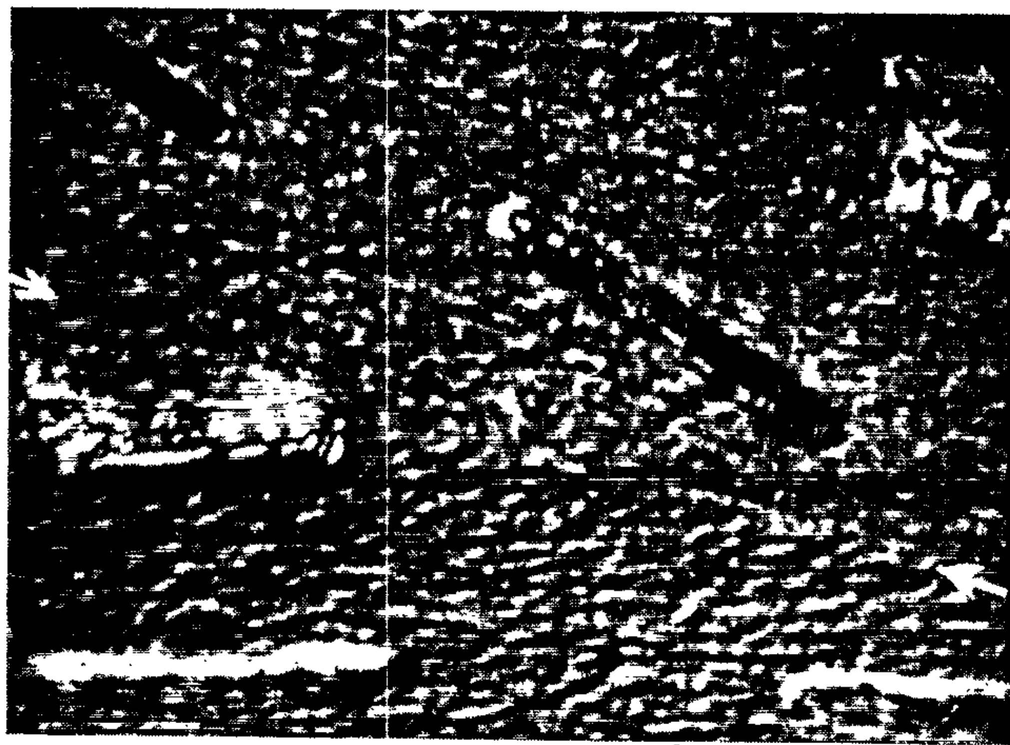


Fig. 5. — Spécimen n° 3. Attaque anodique.
Photographie en contraste interférentiel. Les flèches repèrent la frontière de deux domaines macroscopiques (G × 2 500).

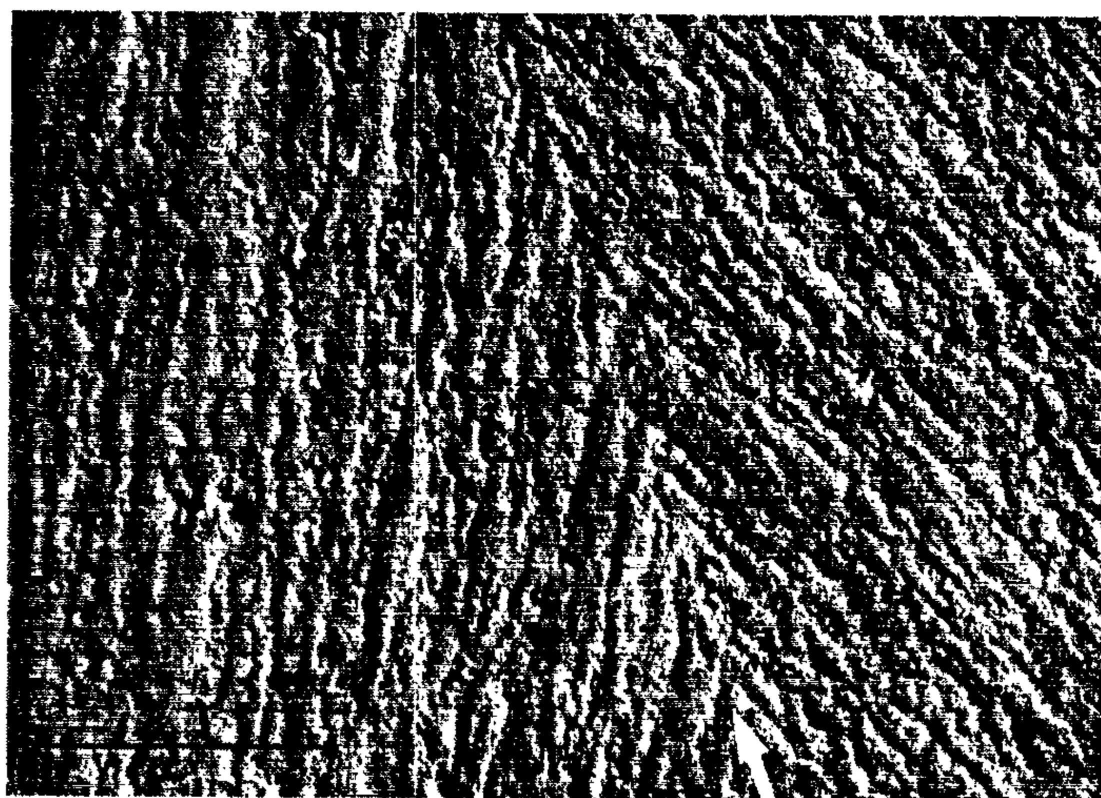


Fig. 6. — Même section que la figure 5.
Micrographie électronique montrant la sous-structure de deux domaines macroscopiques dont la frontière est repérée par la flèche (G × 30 000).

6° Les micrographies électroniques [technique de la double-empreinte vernis-carbone ([5])] confirment la forme fibreuse et l'exiguïté des cristallites élémentaires (*fig.* 6). Une telle structure rappelle celle qu'acquiert un métal soumis à une très forte déformation unidirectionnelle à froid. Or nous

montrerons dans une autre publication que l'évolution au recuit de la structure du dépôt n° 1 est très comparable à la recristallisation d'un métal fortement écroui.

7° A ces caractéristiques générales de la structure s'ajoutent diverses particularités parmi lesquelles nous citerons les suivantes.

Dans le dépôt n° 1, de très fines stries parallèles au front de croissance et distantes de moins de 1 μ.

Dans les dépôts n°s 2 et 3, de brusques modifications de la structure, à certains niveaux éloignés de la base (*fig.* 3), et qui s'étendent sur toute la longueur de la section en formant des stratifications remarquablement révélées par la lumière polarisée (*fig.* 4).

La discussion de ces résultats, du point de vue des mécanismes de formation et de croissance du chrome électrolytique, fera l'objet d'une autre publication. Nous nous bornerons à mentionner quelques points essentiels.

D'une part l'influence probable de l'état de surface de la cathode sur le développement des domaines macroscopiques.

D'autre part le rôle inhibiteur que doivent jouer des composés à l'état colloïdal (oxydes basiques de chrome) vis-à-vis de la croissance des cristallites. Les modifications de structure fine correspondant aux striations et stratifications traduiraient alors une évolution, soit de caractère périodique, soit accidentelle, des équilibres au sein du catholyte. De tels phénomènes ont d'ailleurs été signalés pour des dépôts électrolytiques de nickel (6) dont la structure présente de remarquables ressemblances avec certains des aspects décrits ici.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) M. CYMBOLISTE, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1069; P. BASTIEN et A. POPOFF, *Chrome Dur*, fascicule 1948, p. 13; C. A. SNAVELY et C. L. FAUST, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 99.

(2) P. A. JACQUET et C. W. WEAVER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1328.

(3) L. CAPDECOMME, *Métaux-Corrosion-Usure*, 16, 1941, p. 79.

(4) P. A. JACQUET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1129.

(5) P. A. JACQUET et E. MENCARELLI, *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 57, 1960, p. 241.

(6) M. CYMBOLISTE, *First Intern. Electrodeposition Conference*, London, 1937; D. J. MACNAUGHTAN et A. W. HOTHERSALL, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 1168.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Recherche et utilisation d'un programme optimal de température pour la détermination des paramètres de diffusion de l'hydrogène dans l'acier extra-doux.* Note (*) de MM. **Jacques Plusquellec, Henri Veysseyre, Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude mathématique de la diffusion, pendant une évolution thermique, de l'hydrogène hors de cylindres ou de sphères d'acier extra-doux, montre que la montée hyperbolique de température en fonction du temps permet une exploitation aisée des résultats. Ceux-ci s'avèrent concordants quelle que soit la géométrie des échantillons.

Les paramètres D_0 et ε, intervenant dans la constante D de diffusion de l'hydrogène dans le fer $[D = D_0 \exp - (\varepsilon/KT)]$, peuvent être déterminés en étudiant la courbe de désorption de ce gaz hors du métal lorsque celui-ci est soumis, sous vide, à une montée linéaire de la température en fonction du temps. Dans une Note précédente [1], nous avons présenté la théorie et les résultats expérimentaux correspondants. Cependant l'exploitation aisée des résultats n'est valable que pour un domaine limité des valeurs de ε et D_0, en dehors duquel il est nécessaire de faire appel à un calculateur électronique. A l'aide de celui-ci, pour un acier extra-doux à 0,08 % de carbone, recuit sous vide et chargé électrolytiquement en hydrogène [2], nous avons pu obtenir la valeur de l'énergie d'activation de diffusion : $\varepsilon = 0{,}175$ eV.

La présente Note a pour objet de présenter la recherche et l'utilisation d'une technique expérimentale valable pour les cylindres et les sphères.

Nous avons montré que, dans le cas d'un cylindre de rayon R et de hauteur h, possédant au temps $t = 0$ et à la température absolue T_0, une concentration uniforme C_0, la quantité W de gaz, non désorbée à l'instant t, s'exprime par

$$(1) \qquad W = \frac{32 C_0 R^2 h}{\pi} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (2i+1)^{-2} \beta_j^{-2} \exp(-A_{ij} D_0 u),$$

avec

$$u = \int_0^t \exp\left(\frac{-\varepsilon}{KT}\right) dt; \qquad A_{ij} = \pi^2 (2i+1)^2 h^{-2} + \beta_j^2 R^{-2} \qquad \text{et} \qquad J_0(\beta_j) = 0,$$

la température T étant fonction du temps.

Il en résulte que la vitesse de désorption est maximale pour une température T_m, à l'instant t, telle que

$$(2) \quad \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} A_{ij} (2i+1)^{-2} \beta_j^{-2} \left[1 - A_{ij} D_0 \frac{KT^2}{\varepsilon} \frac{dt}{dT} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{KT}\right) \right] \exp(-A_{ij} D_0 u) = 0.$$

La fonction T (t) étant indéterminée, nous la choisissons afin que, dans l'équation (2), il ne reste qu'une seule inconnue $D_0 u = x$. A cet effet, il faut que

$$\frac{KT^2}{\varepsilon}\frac{dt}{dT}\exp\left(\frac{-\varepsilon}{KT}\right) \equiv u, \tag{3}$$

soit après dérivation

$$T\frac{d^2T}{dt^2} - 2\left(\frac{dT}{dt}\right)^2 = 0, \tag{4}$$

équation admettant la solution

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \mu t. \tag{5}$$

En toute rigueur, celle-ci n'est valable que si l'identité (3) est vérifiée au temps $t = 0$, ce qui nécessite $T_0 = 0$; u est alors équivalent à $(K/\mu\varepsilon)\exp(-\varepsilon/KT)$.

Cependant, expérimentalement, il n'est pas possible de réaliser $T_0 = 0^\circ K$ au temps $t = 0$. Nous avons choisi $T_0 = 190^\circ K$, ce qui permet de conserver pour u la valeur précédente avec une erreur relative inférieure à 0,1 %.

En posant $X = D_0 U = D_0 u\,(T_m)$, la relation (2) s'écrit :

$$\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} A_{ij}(2i+1)^{-2}\beta_j^{-2}(1 - A_{ij}X)\exp(-A_{ij}X) = 0 \tag{6}$$

qui admet une seule racine X (R, h). Cependant, étant donnée la forme de A_{ij}, l'équation (6) peut s'écrire :

$$\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} \alpha_{ij}(2i+1)^{-2}\beta_j^{-2}(1 - \alpha_{ij}Y)\exp(-\alpha_{ij}Y) = 0, \tag{7}$$

avec

$$Y = \frac{X}{R^2} \quad \text{et} \quad \alpha_{ij} = \beta_j^2 + \pi^2(2i+1)^2 m^2, \quad m = \frac{R}{h}.$$

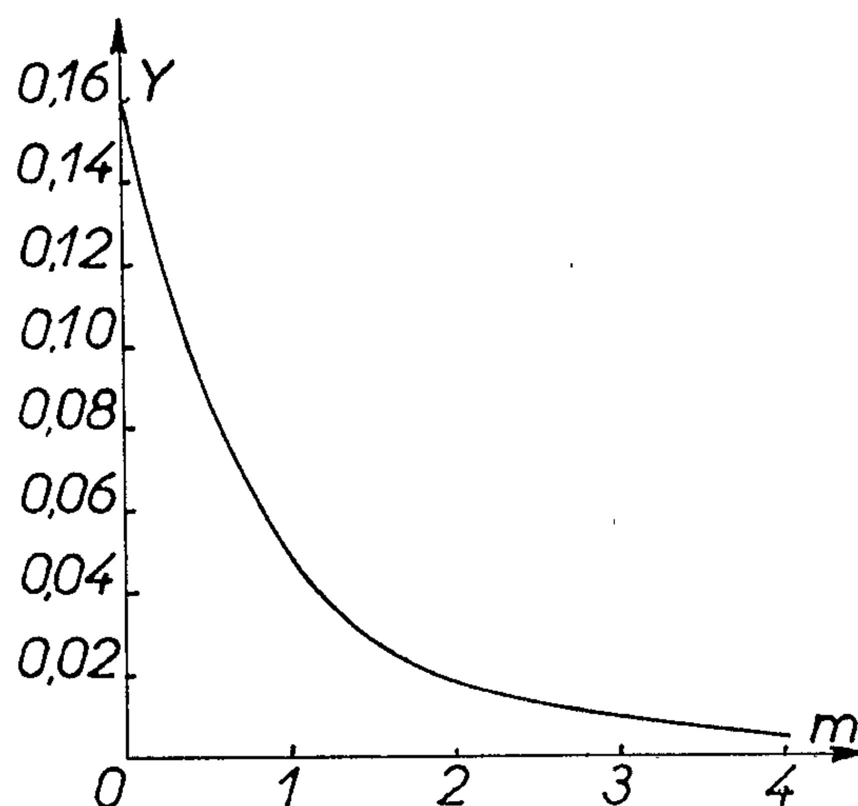


Fig. 1. — Solution $Y = f(m)$ de l'équation (7).

La courbe de la figure 1 donne, en fonction de m, la valeur de Y obtenue au moyen d'un calculateur électronique.

Dans le cas des sphères, une démonstration identique nous conduit à adopter une montée également hyperbolique de température en fonction du temps. On obtient alors

$$\sum_{n=1}^{\infty} (1 - n^2 Z) \exp(-n^2 Z) = 0 \qquad (8)$$

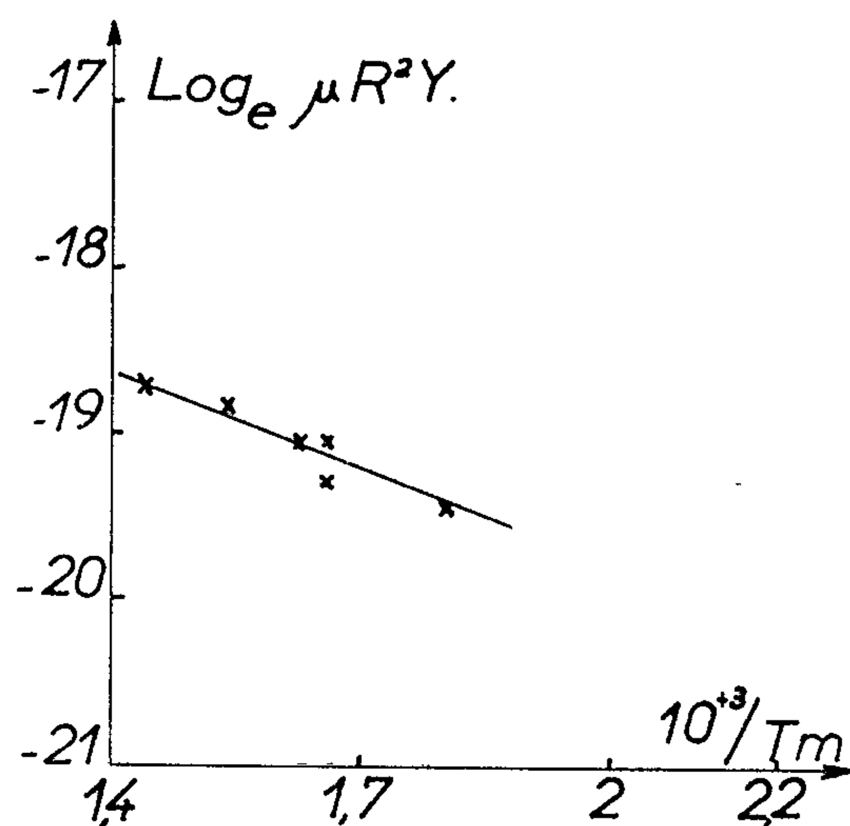


Fig. 2. — Résultats expérimentaux. Cas des cylindres.

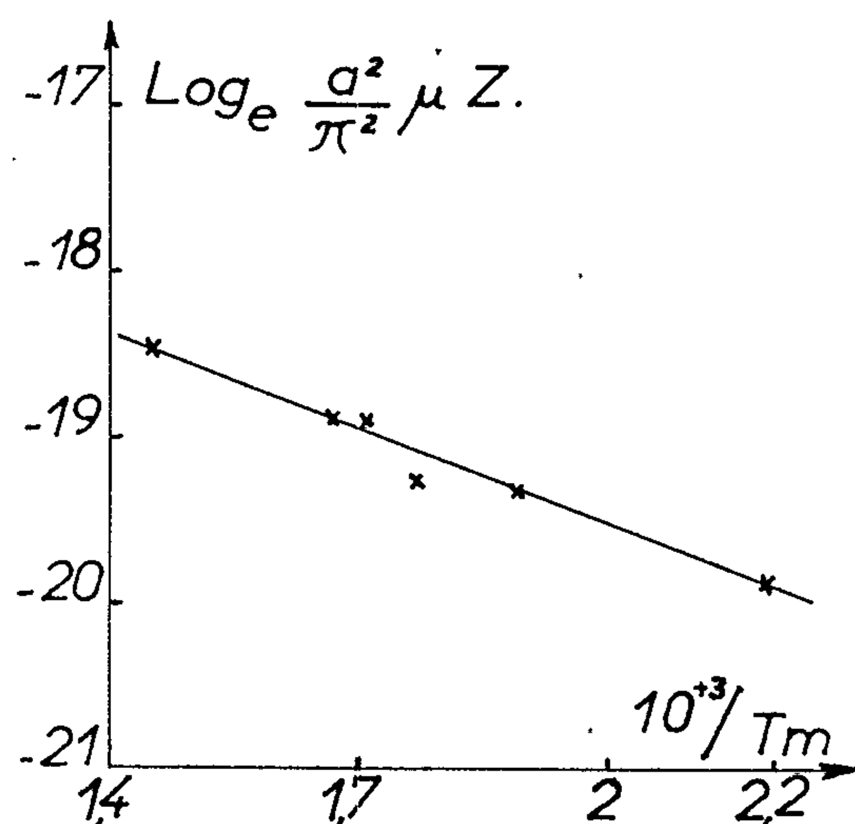


Fig. 3. — Résultats expérimentaux. Cas des sphères.

dont la racine est Z = 0,785 69 avec

$$Z = D_0 \frac{\pi^2}{a^2} \frac{K}{\mu\varepsilon} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{KT_m}\right). \qquad (9)$$

En conséquence, si l'on étudie séparément :

— $\text{Log}_e\, \mu R^2 Y$ en fonction de $1/T_m$ pour des cylindres;

— $\text{Log}_e (a^2/\pi^2) \mu Z$ en fonction de $1/T_m$ pour des sphères,

les points représentatifs doivent se situer sur une droite dont le coefficient angulaire est $-\varepsilon/K$ et l'ordonnée à l'origine $\text{Log}_e (D_0 K/\varepsilon)$.

Les courbes des figures 2 et 3 confirment pleinement cette théorie, pour l'acier défini précédemment.

Les valeurs numériques obtenues sont :

$\varepsilon = 0,179$ eV, $D_0 = 3,11.10^{-4}$ cm²/s (cas du cylindre);
$\varepsilon = 0,171$ eV, $D_0 = 3,12.10^{-4}$ cm²/s (cas de la sphère).

En conclusion, nous insisterons sur la très bonne concordance des résultats pour des géométries différentes et également sur l'équivalence de ces valeurs et de celle ($\varepsilon = 0,175$ eV) obtenue, en utilisant des cylindres, pour des montées linéaires de température [2].

(*) Séance du 6 mai 1963.

[1] J. PLUSQUELLEC, H. VEYSSEYRE, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 518.

[2] J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3454.

(Centre de Recherches de Physique des métaux, École Centrale des Arts et Manufactures, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Conditions d'apparition de la forme quadratique du spinelle* Zn_2TiO_4. Note (*) de MM. **Yves Billiet**, **Paul Poix** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Certains oxydes de métaux divalents peuvent former avec le dioxyde de titane TiO_2 des oxydes mixtes de deux types différents : les métatitanates $M^{II}Ti^{IV}O_3$ isotypes de l'ilménite et les orthotitanates $M^{II}_2Ti^{IV}O_4$ de structure spinelle du type 2-4 inverse.

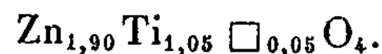
L'orthotitanate de zinc a été étudié par de nombreux auteurs [(1) à (4)] qui s'accordent à le décrire comme un spinelle inverse. Nous avons montré qu'il existait plusieurs variétés structurales de ce corps [(5), (6)]. La forme C_1 obtenue à haute température est un spinelle partiellement inverse; la forme C_2 préparée par refroidissement lent de C_1 jusque 600°C est parfaitement inverse. Le refroidissement lent de la variété C_2 jusqu'à la température ordinaire s'accompagne d'une déformation quadratique de la structure cubique et de l'apparition de raies de surstructure (variété Q pseudocubique).

Nous formons l'hypothèse que l'apparition de la variété Q requiert la présence dans les sites B de quantités égales de titane et de zinc.

Trois preuves viennent à l'appui de cette hypothèse :

1° La variété C_1 qui est un spinelle de caractère mixte, c'est-à-dire, qui comporte dans les sites A une certaine proportion de titane et dans les sites B des proportions inégales de titane et de zinc, ne peut, par revenu à 460°C former la phase Q.

2° L'oxyde double Zn_2TiO_4 peut présenter, on le sait par plusieurs travaux [(7), (8)], des écarts de composition par excès de titane, le rapport TiO_2/ZnO étant supérieur à 0,5. Le recuit à 1350°C suivi d'un refroidissement lent d'un mélange $TiO_2 + 1{,}8\ ZnO$ ne donne pas la phase Q mais une phase unique de structure spinelle. Cette phase exactement cubique a pour paramètre 8,463 Å, valeur légèrement inférieure à celle du paramètre de la variété C_2 (8,467 Å). Cette légère diminution conduit à penser que le spinelle est lacunaire, deux ions Zn^{2+} étant remplacés par Ti^{4+}. La formule globale serait



$$Zn_{1,90}Ti_{1,05}\square_{0,05}O_4.$$

Mais la préférence marquée que présente le titane pour les sites B est bien connue. Les deux répartitions suivantes semblent possibles : dans la première les lacunes occupent les sites A :



$$\underbrace{Zn_{0,95}\square_{0,05}}_{\text{Site A}}\ \underbrace{Zn_{0,95}Ti_{1,05}}_{\text{Sites B}}\ O_4$$

dans la seconde les lacunes sont en sites B :



$$\underbrace{Zn}_{\text{Site A}}\ \underbrace{Zn_{0,90}Ti_{1,05}\square_{0,05}}_{\text{Sites B}}\ O_4$$

Une répartition mixte des lacunes entre les sites A et les sites B est même possible. Mais quel que soit le cas envisagé le rapport $[Ti]_B/[Zn]_B$ est différent de 1 et il n'y a pas de possibilité de formation de la phase Q. Par contre, si le recuit à 1350°C suivi d'un refroidissement lent s'adresse à un mélange $TiO_2 + 2,2\ ZnO$, apparaît la phase Q accompagnée d'un excès de ZnO non combiné. Le titanate Zn_2TiO_4 ne subit pas d'écart de composition par excès de zinc et l'ordre 1 : 1 peut s'établir dans les sites B.

3° L'oxyde mixte Zn_2TiO_4 admet la possibilité de substitution du zinc par le nickel; or le nickel — c'est bien connu ([3]) — a une préférence marquée pour les sites B octaédriques tandis que le zinc préfère les sites A tétraédriques. Le seul titanate de nickel connu $NiTiO_3$ est en effet de structure ilménite : titane et nickel occupent des sites octaédriques dans le réseau d'oxygène hexagonal. Nous avons pensé que la substitution du zinc par le nickel se ferait, dans Zn_2TiO_4, d'abord sur les sites B.

Les phases $Zn_{2-x}Ni_xTiO_4$ sont préparées par recuits successifs étagés entre 900 et 1300°C de mélanges de ZnO, NiO, TiO_2 suivant la méthode préconisée par l'un de nous ([4]). A la suite du dernier recuit à 1350°C les échantillons subissent un refroidissement lent (2°C/h). Les rayons X montrent que :

a. la substitution du zinc par le nickel est possible jusque $x = 1$;

b. les raies de surstructure s'atténuent et la déformation quadratique de la maille liée à l'établissement de la surstructure disparaît progressivement, ainsi que le montre le tableau suivant :

x.	Formule.	Rapport $\frac{Zn}{Ti}$ en site B.	$\frac{c}{a}$.
0,0..........	$ZnZnTiO_4$	1,0	0,9907
0,2..........	$ZnZn_{0,8}Ni_{0,2}TiO_4$	0,8	0,9995
0,4..........	$ZnZn_{0,6}Ni_{0,4}TiO_4$	0,6	1

Les faits que nous avons rapportés montrent bien que l'apparition de l'ordre dans l'orthotitanate de zinc est liée à la valeur du rapport Zn/Ti dans les sites B. Lorsque ce rapport s'écarte sensiblement de 1, l'ordre ne peut plus s'établir et la forme quadratique Q n'apparaît pas.

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) Z. TAYLOR, *Z. Phys. Chem.*, B_9, [4], 1930, p. 241-264.
([2]) VERWEY et HEILMANN, *J. Chem. Phys.*, 15, [4], 1947, p. 174-180.
([3]) ROMEIJN, *Philips Research Repts*, 8, 1953, p. 304-342.
([4]) POIX et MICHEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2, 1961, p. 352-353.
([5]) BILLIET et POIX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11-12, 1962, p. 2031.
([6]) BILLIET et POIX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 477.
([7]) DULIN et RASE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, n° 3, 1960, p. 125-131.
([8]) LOSHKAROV et YUDIN, *Steklo i Keram*, 19, n° 10, 1962, p. 2-24.

(Laboratoire de Chimie minérale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris.)

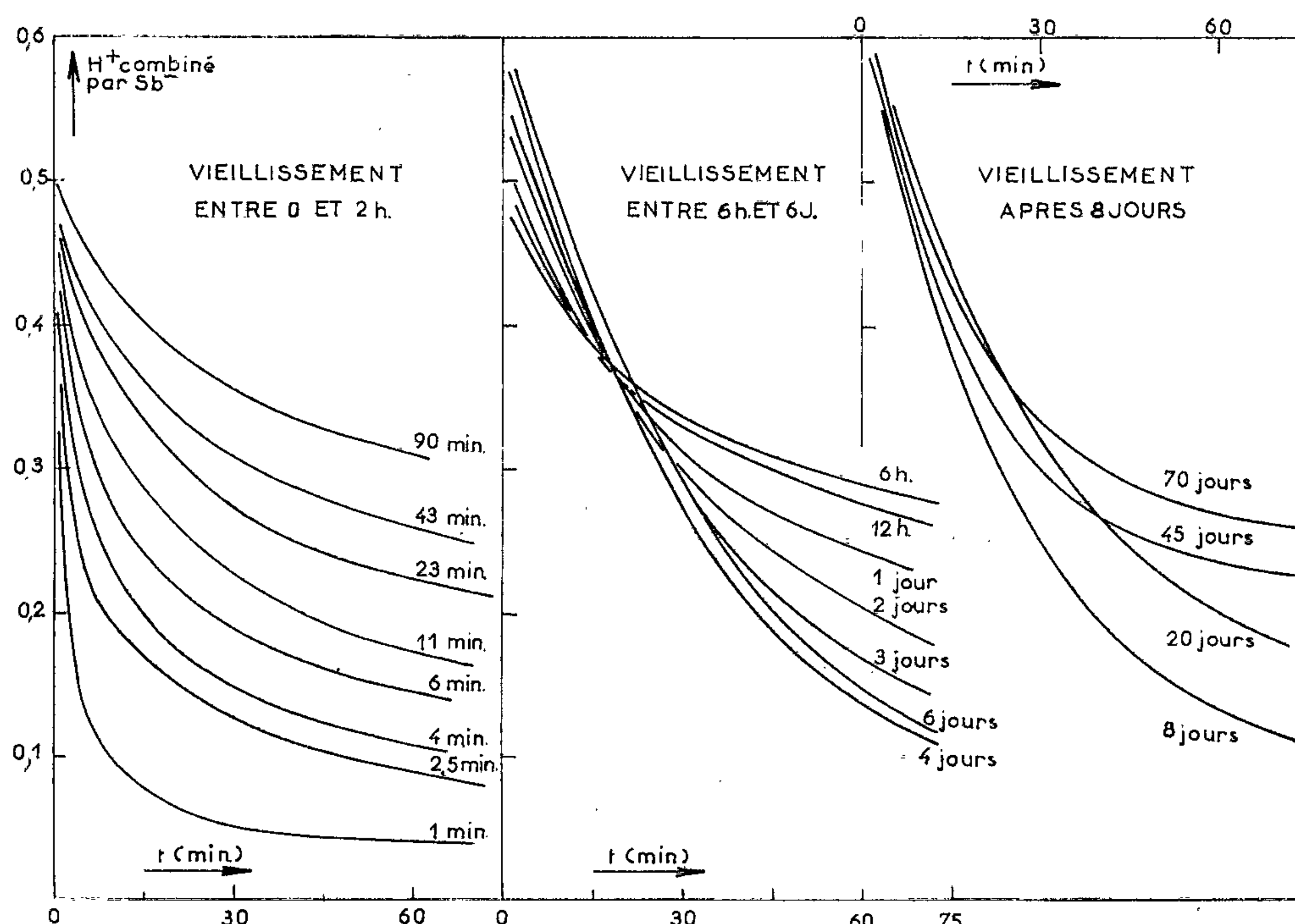
CHIMIE MINÉRALE. — *Hydrolyse des polyantimoniates en milieu neutre.* Note (*) de M. **Jean Lefebvre** et Mme **Henriette Maria**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hydrolyse d'une solution de polyantimoniate a lieu suivant des modalités très variées qui dépendent de son âge ainsi que de la nature des sels et de l'hydroxyde utilisés (ammonium quaternaire ou métalliques). Par contre, le phénomène ne dépend pas du pH, de la dilution, ou de la force ionique.

Grâce aux travaux de Lottermoser [1] on sait que l'acide antimonique peut être titré par un hydroxyde de métal alcalin en présence de phénolphtaléine mais que, suivant l'état de condensation de l'acide antimonique, les produits de la réaction diffèrent : il y a formation de $Sb(OH)_6^-$ (notation abrégée : Sb^-) si l'on part d'un acide antimonique monocondensé (solution diluée), formation de $SbH_{1/2}^{-1/2}$ si l'acide antimonique est polycondensé (solution concentrée). Poursuivant notre étude du vieillissement des solutions de polyantimoniates [[2], [3]] nous avons développé les résultats relatifs à l'hydrolyse des espèces condensées, à différents stades de leur évolution. L'hydrolyse a été effectuée à pH constant, c'est-à-dire qu'on a mesuré la quantité de base qu'il faut ajouter à une solution de polyantimoniate (pH initial 2,5) pour que son pH soit porté et maintenu à 8,5. A ce pH et pour une concentration de l'ordre de 0,1 at-g d'antimoine par litre, la seule espèce thermodynamiquement stable est Sb^-, mais la transformation du polyantimoniate en Sb^- n'est rapide que si la solution de polyantimoniate est très récente. Dans tous les autres cas le polyantimoniate s'hydrolyse lentement et la proportion de H^+ combiné par Sb^- ne diminue que progressivement avec le temps.

La solution de polyantimoniate est préparée à partir de $(CH_3)_4NSb(OH)_6$ et HCl. Les conditions de concentration et de composition ($c = 0,0086$ et $H^+/Sb^- = 0,7$) sont choisies pour que le rendement en polyantimoniate soit au moins de 95 %. Lorsque cette solution a atteint l'âge désiré, à 25°C, on commence l'hydrolyse en ajoutant rapidement la quantité de base nécessaire pour obtenir pH 8,5 (dispositif potentiométrique), et l'on continue l'hydrolyse en maintenant ce pH fixe par addition constamment renouvelée de base. La base utilisée est $(CH_3)_4NOH$ et non par NH_3 ou un hydroxyde de métal alcalin, car les cinétiques d'hydrolyse sont très nettement modifiées par les ions métalliques ou par les ions ammonium, mais non par les ions ammonium quaternaire. La présence, même en faible quantité, d'ions alcalins provenant par exemple du pont de jonction de l'électrode de référence ou d'impuretés contenues dans $(CH_3)_4N\,Sb(OH)_6$ est la cause de résultats inconstants : il faut utiliser comme pont une solution de $(CH_3)_4NCl$ et comme réactif du $(CH_3)_4N\,Sb(OH)_6$ très soigneusement purifié.

Le vieillissement a sur la vitesse d'hydrolyse un effet alternant assez curieux (*fig.*); la même solution de polyantimoniate subit en effet une hydrolyse qui est : très rapide si elle est jeune, lente pour un vieillissement de quelques heures, moins lente pour un vieillissement d'une semaine, à nouveau lente au bout de plusieurs mois. Grâce à cette alternance, les différents stades du vieillissement sont très nettement séparés : partant du vieillissement o auquel correspond le polyantimoniate $H_8Sb_{12}^{4-}$ (A), les cinétiques d'hydrolyse se modifient rapidement pour un vieillissement compris entre o et 2 h (polyantimoniates A + B), restent stationnaires entre 2 et 6 h (polyantimoniate B), se modifient à nouveau entre 5 h



Hydrolyse à pH 8,5 d'une solution de polyantimoniate
[$((CH_3)_4NSb(OH)_6$ 0,086 M et HCl 0,0602 M]
au cours de son vieillissement.

et 5 jours (polyantimoniates B + C), atteignent un nouveau palier entre 5 et 8 jours (polyantimoniate C), après quoi elles se modifient à nouveau, lentement (polyantimoniates C + D). D'après une étude précédente ([3]) les polyantimoniates B et C qui diffèrent ainsi de A par leur réactivité ont cependant la même composition $H^+/Sb^- = 2/3$.

a. La solution âgée de 2 h ne renferme pratiquement qu'un seul polyantimoniate (B), hydrolysable en trois étapes : dans la première, extrêmement rapide, ce polyantimoniate est transformé en $SbH_{1/2}^{-1/2}$; dans la deuxième, lente, $SbH_{1/2}^{-1/2}$ est transformé en $SbH_{1/3}^{-2/3}$ (réaction du premier ordre par rapport à Sb; constante de vitesse : 0,060 mn^{-1}); dans la troisième, très lente, $SbH_{1/3}^{-2/3}$ est transformé en Sb^-.

La séparation entre la première et la deuxième étape de cette cinétique d'hydrolyse est suffisamment marquée par la différence entre leurs vitesses. Pour différencier la deuxième de la troisième, nous avons utilisé comme réactif les ions Na^+ : en effet, lorsqu'un sel de sodium est ajouté à différents moments de la deuxième étape, il provoque la formation d'un floculat nuageux, déposant mal, mais jamais une précipitation cristalline de NaSb; au contraire, dès que l'hydrolyse est arrivée à sa troisième étape (H^+ combiné égal ou inférieur à 1/3), on obtient en plus du floculat un précipité de NaSb, très différent par son aspect granuleux chatoyant et sa densité élevée.

Le polyantimoniate $SbH_{1/3}^{-2/3}$ formé au cours de cette hydrolyse a la même composition que le polyantimoniate $H_4Sb_{12}^{-8}$ formé directement par acidification de Sb^- et dont l'existence en solution a été montrée précédemment [4]; il a cependant une constitution différente, car au lieu de précipiter par les sels de potassium sous forme granuleuse [5], il donne un floculat amorphe (analogue à celui obtenu avec les sels de sodium); la solubilité des deux précipités est également très différente, le floculat étant nettement plus soluble que la forme granuleuse.

b. La solution âgée de 8 jours (polyantimoniate C) ressemble à la solution jeune (polyantimoniate A) en ce qu'elle est hydrolysée directement en Sb^-, mais moins rapidement. Les ions Sb^- formés peuvent être détectés par le réactif au sodium dès le début de l'hydrolyse. La réaction $H_8Sb_{12}^{-4}$ (C) $\rightarrow Sb^-$ est d'ordre 1 par rapport à l'antimoine et sa constante de vitesse est égale à 0,023 mn^{-1}.

Les cinétiques d'hydrolyse sont indépendantes du pH dans la mesure où ce dernier reste compris entre 7,5 et 9,5. Elles ne dépendent pas davantage de la dilution, ni de la force ionique à condition que celle-ci soit modifiée par un sel d'ammonium quaternaire et non par un sel métallique. Ces caractéristiques indiquent que dans tous les cas le premier réactif qui s'attaque au polyantimoniate pour l'hydrolyser est une molécule neutre, l'eau, et que le processus est d'ordre 1 par rapport à l'antimoine. Par exemple, dans l'hydrolyse de la solution âgée de 8 jours, la réaction globale $H_8Sb_{12}^{-4} + 8\,OH^- \rightarrow 12\,Sb^-$ est, en fait, composée d'une étape lente d'hydratation de $H_8Sb_{12}^{-4}$ suivie d'une ou plusieurs étapes rapides où le polyantimoniate hydraté est neutralisé en Sb^- par les ions OH^-.

En présence d'ions métalliques, alcalins en particulier, l'hydrolyse d'un polyantimoniate peut être orientée de façon très différente. Le polyantimoniate le plus sensible à cet effet est celui qui est âgé de 8 jours (C) : au lieu d'atteindre le stade Sb^-, l'hydrolyse est pratiquement stoppée au stade $SbH_{1/3}^{-2/3}$ qui est atteint plus rapidement mais n'est guère dépassé (absence de Sb^- lorsque cet ion est recherché par le réactif au sodium). Autre fait remarquable, ce comportement est également celui de toutes les solutions dont l'âge est compris entre 2 h et 8 jours (polyantimoniates B et C), lorsque leur hydrolyse est effectuée en présence du même sel métal-

lique, si bien que le vieillissement de B en C n'est plus perceptible dans ces conditions. L'addition de sels métalliques produit un effet analogue sur l'acidité des solutions non hydrolysées : la solution de polyantimoniate âgée de 8 jours a une acidité (pH 3,3) nettement plus faible que la solution âgée de 2 h (pH 3) mais par addition de sel métallique les deux solutions retrouvent la même acidité (pH 2,5); un tel effet nivelant n'est pas donné par les sels d'ammonium quaternaire qui n'ont qu'une influence très faible sur l'acidité des solutions. Du point de vue acidobasique la différenciation créée par le vieillissement est donc supprimée par l'addition d'un sel métallique; par contre, la réactivité sur les iodures reste différente après une telle addition.

D'après son comportement à l'hydrolyse qui est modifié trois fois au cours du vieillissement, on peut dire que le polyantimoniate jeune ($A = H_8Sb_{12}^{-4}$) évolue en changeant par trois fois de constitution. Le premier changement ($A \rightarrow B$) est complet au bout de 2 h, le second ($B \rightarrow C$) est réalisé totalement au bout d'une semaine, et le troisième ($C \rightarrow D$) seulement au bout de longs mois. Les deux dernières réactions avaient déjà été mises en évidence par d'autres méthodes [(2), (3)] : la transformation $B \rightarrow C$ est d'ordre 1 et sa constante de vitesse est 0,25 $jour^{-1}$. Quant à la transformation $A \rightarrow B$, non encore étudiée, elle diffère de la précédente par son ordre (qui est égal à 2) et par le fait qu'elle est indépendante de l'acidité dans le domaine de pH compris entre 2,5 et 1,5 (c'est-à-dire qu'une solution d'acide antimonique a pendant les deux premières heures le même comportement à l'hydrolyse qu'une solution de polyantimoniate $SbH_{2/3}^{-1/3}$); sa constante de vitesse est égale à 2,2 $l.mole^{-1}.mn^{-1}$. Dans l'étude de Lottermoser, citée précédemment, on ne trouve pas de différences très marquées entre la réactivité de l'acide polyantimonique jeune et celle d'un acide polyantimonique âgé : *a.* parce que l'acide polyantimonique « jeune » de Lottermoser était, en réalité, une espèce âgée de quelques heures, temps suffisant pour que se soit produite une évolution importante de l'acide polyantimonique initial; *b.* parce que les différentes espèces, « jeunes » ou âgées, étaient soumises à l'action nivelante de cations métalliques.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) A. LOTTERMOSER et BUCHHOLZ, *Z. Elektrochem.*, 33, 1927, p. 514.
(2) J. LEFEBVRE et Mme MARIA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1982.
(3) J. LEFEBVRE et Mme H. MARIA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2400.
(4) J. LEFEBVRE et Mme H. MARIA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3121.
(5) G. JANDER et W. BRÜLL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 158, 1926, p. 321.

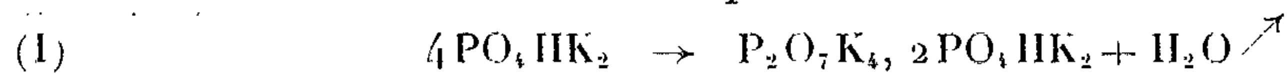
(*Faculté des Sciences de Marseille, Laboratoire de Chimie M. P. C. III.*)

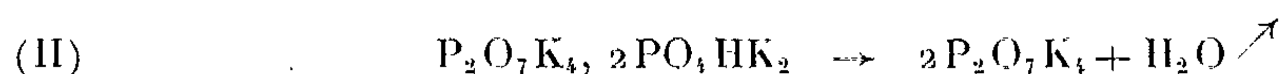
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un phosphate acide de potassium de type réticulaire et susceptible de non-stœchiométrie.* Note (*) de MM. **Pierre Silber** et **Gérard Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

La thermolyse de PO_4HK_2 se fait en deux étapes. Il se forme d'abord la combinaison $P_2O_7K_4$, 2 PO_4HK_2, ou (P_2O_7, 2 PO_4H) K_8, qui perd une fraction de son eau de constitution avant de se décomposer en donnant du pyrophosphate neutre. Cette combinaison a aussi été isolée par voie aqueuse et par hydrolyse à la vapeur de $P_2O_7K_4$. Elle a été caractérisée par radiocristallographie et par spectrographie infrarouge.

Osterheld et Audrieth [1] ont signalé que la pyrolyse de l'orthophosphate monoacide PO_4HK_2, qui donne finalement du pyrophosphate neutre $P_2O_7K_4$, se fait en deux étapes. Au cours d'une première étape, il se formerait une combinaison intermédiaire dont la nature n'a pas été élucidée, mais dans laquelle 51,3 % du phosphore se présenterait sous forme d'anions pyrophosphoriques $P_2O_7^{-4}$. Nous avons repris l'étude de cette pyrolyse par thermogravimétrie, analyses chimique et radiocristallographique et par spectrographie infrarouge. La matière première est l'hydrate PO_4HK_2, 3 H_2O.

La thermogravimétrie à l'air donne des résultats nets à condition d'utiliser une vitesse de chauffe qui ne dépasse pas 5°C/h. La figure 1 schématise une courbe obtenue. Les deux paliers de poids constant extrêmes correspondent respectivement à l'orthophosphate PO_4HK_2 anhydre entre 150 et 220°C et au pyrophosphate $P_2O_7K_4$ au-dessus de 400°C. A mi-chemin entre ces deux paliers s'amorce, vers 275°C, un palier intermédiaire dû à la formation d'une combinaison. Cette dernière perd un peu d'eau à mesure que la température s'élève, mais sa décomposition n'intervient qu'au-dessus de 340°C. La pyrolyse s'opère donc bien en deux étapes principales. En négligeant pour le moment la légère perte d'eau de la combinaison intermédiaire entre 275 et 340°C, chacune des deux étapes correspond à la perte d'une moitié de l'eau de constitution de l'orthophosphate PO_4HK_2. Les deux réactions successives peuvent s'écrire :


(I) $$4\,PO_4HK_2 \rightarrow P_2O_7K_4,\ 2\,PO_4HK_2 + H_2O\nearrow$$


(II) $$P_2O_7K_4,\ 2\,PO_4HK_2 \rightarrow 2\,P_2O_7K_4 + H_2O\nearrow$$

La combinaison intermédiaire $P_2O_7K_4$, 2 PO_4HK_2 s'apparente à un sel double. En effet, l'analyse chimique d'un échantillon préparé par décomposition isotherme de l'orthophosphate monoacide à 270°C révèle que la moitié du phosphore s'y trouve sous forme d'anions pyrophosphoriques et l'autre moitié sous forme d'anions orthophosphoriques. De plus, cette combinaison possède un diagramme Debye-Scherrer qui lui est propre. Ce n'est pas un mélange d'orthophosphate et de pyrophosphate (*fig.* 2).

Voici les distances réticulaires en angströms avec les intensités relatives des principales raies qui la caractérisent (diffractomètre à compteur avec

le rayonnement monochromatique K_α du cuivre) : 4,64 (10), 4,43 (10), 3,98 (10), 3,06 (50), 3,02 (70), 2,92 (100), 2,85 (100), 2,76 (15), 2,72 (10), 2,64 (5), 2,57 (5), 2,49 (30), 2,41 (30), 2,38 (10), 2,33 (10), 2,28 (10), 2,22 (45), 2,09 (35), 1,95 (20), 1,90 (10), 1,76 (10), 1,73 (15), 1,69 (10), 1,64 (10), 1,50 (10), 1,46 (10), 1,42 (5).

Remarquons que ce diagramme présente des points de ressemblance avec celui de la phase A que Cl. Morin [2] a obtenu au cours de la pyrolyse de l'hydrate $P_3O_{10}K_5$, $2\ H_2O$. Cette phase A n'a d'ailleurs pas été identifiée. Sa composition est différente de celle de notre combinaison et ne semble pas fixe. A notre avis, il s'agit d'un mélange.

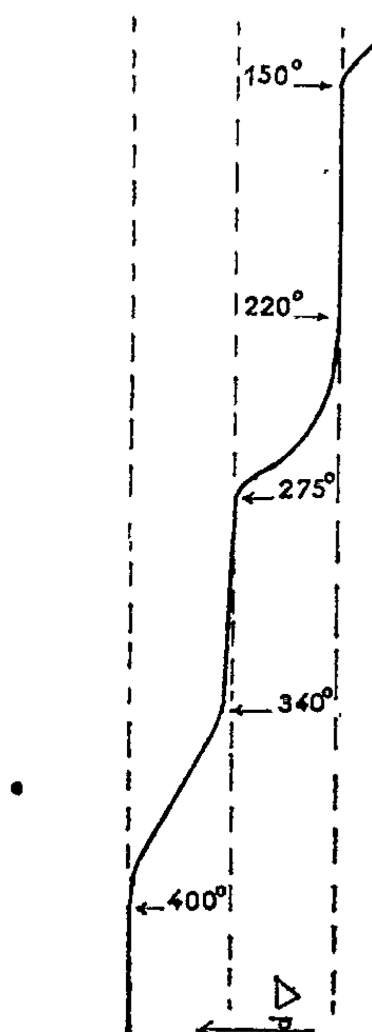
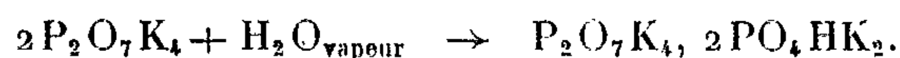


Fig. 1. — Courbe de thermopesée de PO_4HK_2.
Vitesse de chauffe : 5°C/h.

Nous avons pu isoler la combinaison $P_2O_7K_4$, $2\ PO_4HK_2$, avec son diagramme de poudre caractéristique, par deux autres méthodes :

1° évaporation sous vide, à 20°C, d'une solution aqueuse renfermant du pyrophosphate neutre et de l'orthophosphate monoacide dans le rapport molaire $P_2O_7K_4/PO_4HK_2 = 1/2$;

2° hydrolyse par la vapeur d'eau, en autoclave à 180°C, du pyrophosphate neutre :



$$2\,P_2O_7K_4 + H_2O_{\text{vapeur}} \rightarrow P_2O_7K_4,\ 2\,PO_4HK_2.$$

C'est la réaction inverse de la réaction (II) ci-dessus. L'expérience se solde par une prise de poids qui correspond à la fixation de 0,49 mole d'eau par mole de pyrophosphate mis en œuvre.

Des échantillons de la combinaison $P_2O_7K_4$, 2 PO_4HK_2 ont été soumis à un examen spectrographique infrarouge. Les spectres obtenus ont été comparés à ceux des phosphates $P_2O_7K_4$ et PO_4HK_2. La technique employée est celle du disque de bromure de potassium. Nous avons vérifié

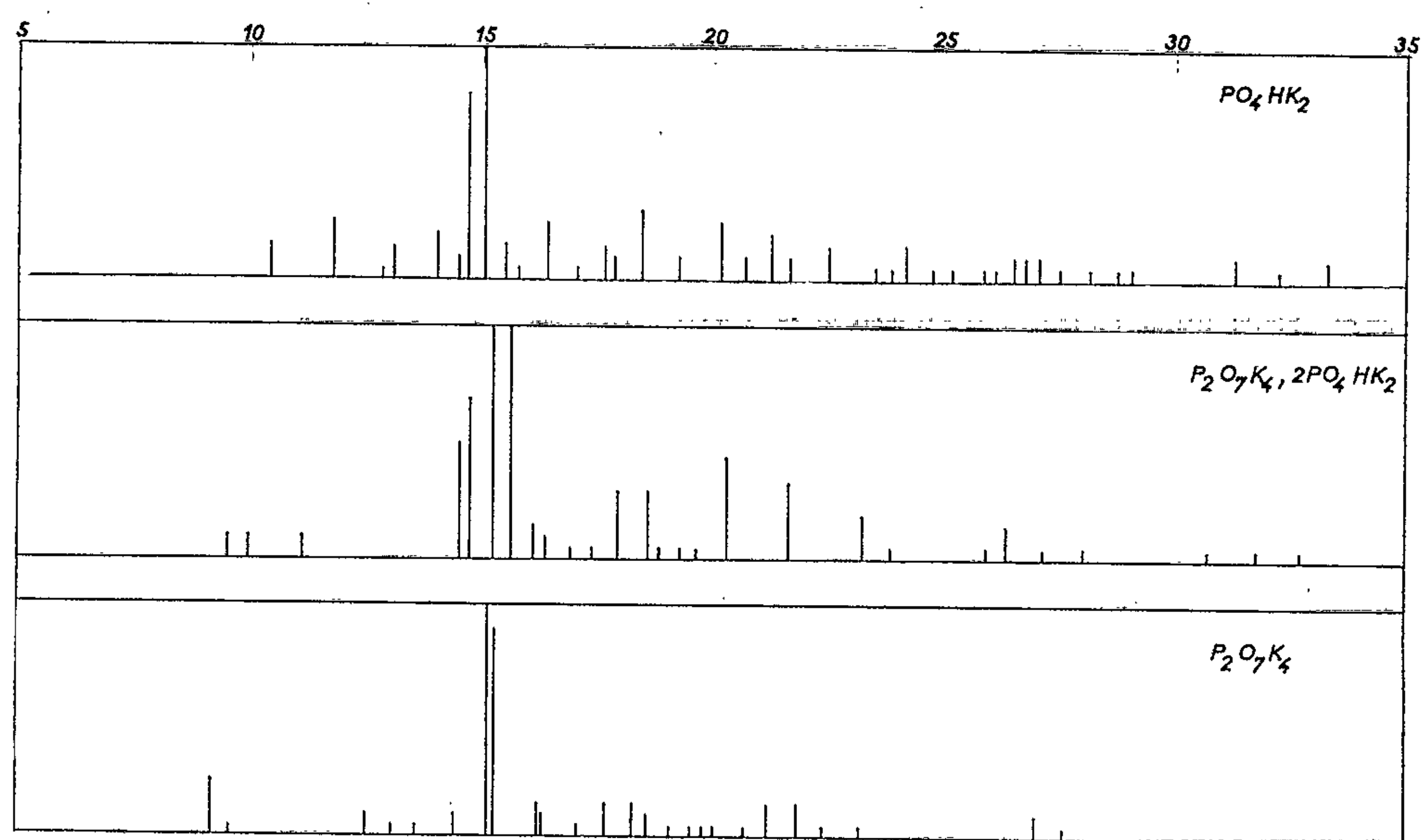


Fig. 2. — Diagrammes Debye-Scherrer. Rayonnement Cu K_α.
Angles de Bragg en degrés.

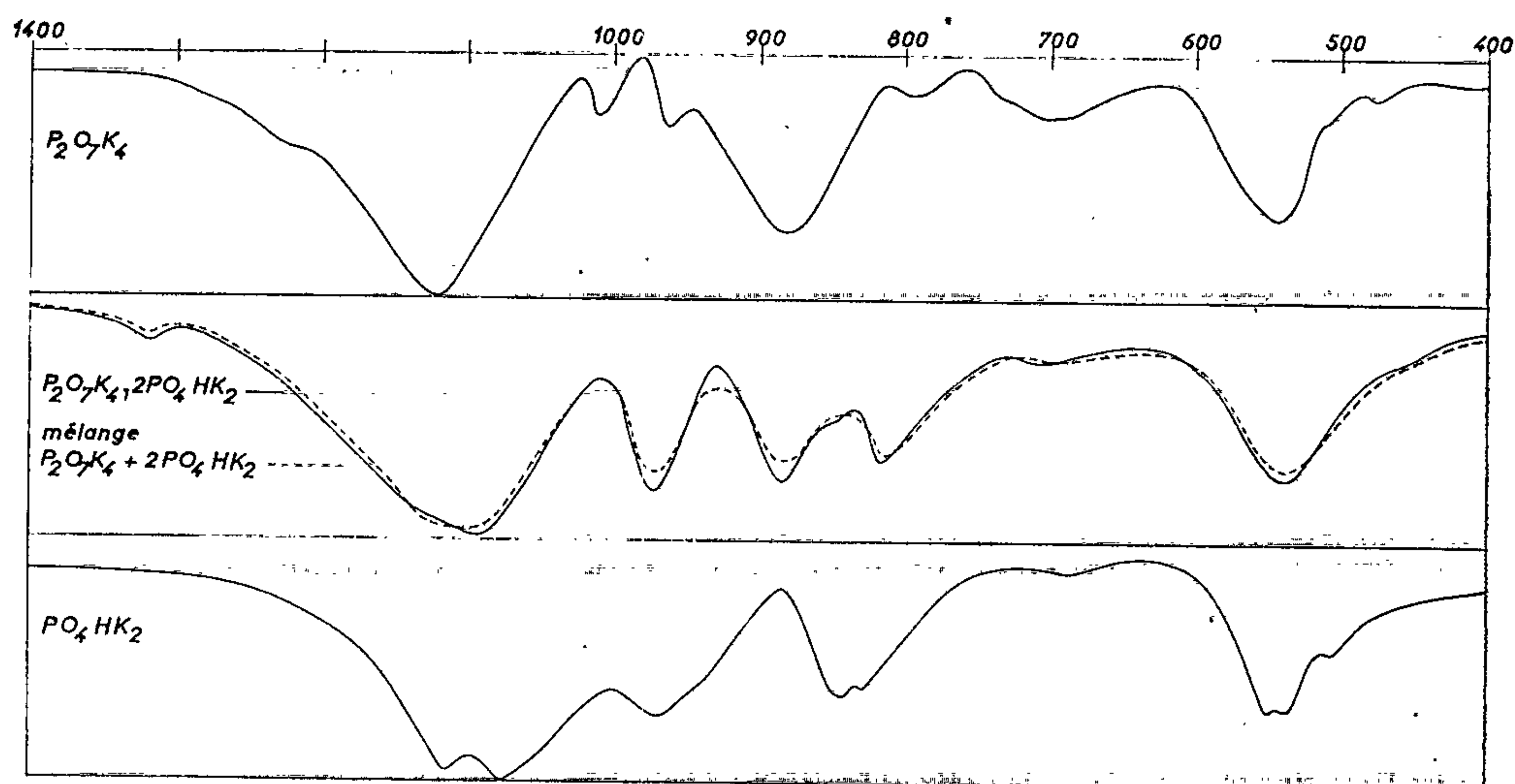


Fig. 3. — Spectres infrarouges. Fréquences en cm^{-1}.

par radiocristallographie que les différents phosphates examinés sont inertes au bromure dans les conditions d'élaboration des disques. La figure 3 illustre nos résultats. Nous y avons reporté aussi, en tirets, le spectre d'un mélange de PO_4HK_2 et de $P_2O_7K_4$ pris dans les proportions de la formule de la combinaison. On voit que le spectre de la combinaison

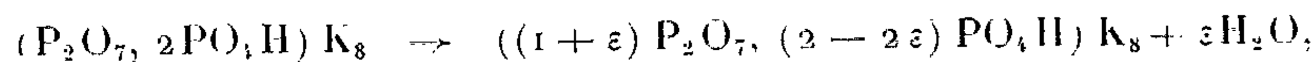
est pratiquement la réplique de celui de ce mélange. On y trouve les bandes caractéristiques de l'ion orthophosphate et de l'ion pyrophosphate comme dans les spectres respectifs des deux sels simples PO_4HK_2 et $P_2O_7K_4$. Par conséquent, des ions orthophosphates et des ions pyrophosphates existent dans le réseau cristallin de la combinaison. On peut donc classer cette dernière parmi les espèces réticulaires.

Sans doute convient-il alors de rejeter la formule $P_2O_7K_4$, $2\,PO_4HK_2$ utilisée jusqu'ici et de regrouper les anions et les cations. La structure cristallographique de la combinaison n'étant pas connue, plusieurs modes d'écriture peuvent être envisagés, par exemple $(P_2O_7, 2\,PO_4)\;H_2K_8$, ou $(P_2O_7, 2\,PO_4H)K_8$. Une formule qui englobe l'hydrogène dans sa partie anionique nous semble préférable pour deux raisons :

1° On sait que dans les sels acides cristallisés, les hydrogènes « acides » forment des liaisons hydrogène qui mettent en cause les anions. Et il est admis que l'ensemble de ces liaisons contribue de manière parfois déterminante à assurer la cohésion du réseau cristallin qui les renferme. Ce doit être le cas de notre combinaison, dans laquelle nous ne sommes toutefois pas en mesure de préciser ceux des anions particuliers qui sont reliés par des ponts hydrogène.

2° La formule que nous préconisons permet de rendre compte de manière simple de la légère perte d'eau que la combinaison subit entre 275 et 340°C sans que son réseau cristallin s'écroule.

Reprenons à cet effet la courbe de la figure 1. A 275°C, la combinaison possède la composition stœchiométrique correspondant à la formule $(P_2O_7, 2\,PO_4H)K_8$. A 340°C, la perte d'eau de constitution est voisine de 0,1 mole H_2O par mole de $(P_2O_7, 2\,PO_4H)K_8$. Entre ces deux températures, il est plausible d'admettre l'évolution suivante, qui n'affecte apparemment qu'une fraction des anions :



$$(P_2O_7, 2PO_4H)\,K_8 \rightarrow ((1+\varepsilon)\,P_2O_7, (2-2\varepsilon)\,PO_4H)\,K_8 + \varepsilon H_2O,$$

avec ε compris entre 0 et 0,1 dans nos conditions expérimentales. Notre espèce réticulaire semble donc susceptible de non-stœchiométrie.

La possibilité de formation de combinaisons réticulaires dans la famille des phosphates de potassium a déjà été signalée par Thilo et Grunze [3]. Ces auteurs donnent comme premier exemple un sel de formule $P_2O_7K_2H_2$, $2\,PO_4H_2K$, phase rencontrée aussi par Boullé [4] et par Morin [2]. Notre étude en fournit un second exemple et laisse envisager de plus que de telles combinaisons peuvent ne pas être stœchiométriques.

(*) Séance du 29 avril 1963.

[1] Osterheld et Audrieth, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 38.
[2] Cl. Morin, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1734.
[3] Thilo et Grunze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 262.
[4] Boullé, Dominé-Bergès et Morin, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1772.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 8, rue de l'École Normale, Montpellier.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature des hydrocarbures condensés formés par hydrolyse des mélanges de mono et dicarbure d'uranium.* Note (*) de MM. **Bruno Blanchard**, **Pierre Blum**, **Aymé Cornu** et **Jean Spitz**, transmise par M. Louis Néel.

L'hydrolyse en milieu neutre ou acide des alliages UC-UC_2 conduit à des produits condensés exclusivement constitués par des hydrocarbures dont la nature est indépendante du milieu réactionnel utilisé. Ces hydrocarbures, cycliques et polycycliques pour la plupart possèdent un caractère éthylénique très marqué.

L'hydrolyse en milieu neutre ou acide des mélanges de mono et dicarbure d'uranium conduit, parallèlement à un dégagement d'hydrogène et d'hydrocarbures gazeux, à la formation de produits plus condensés liquides ou solides à la température ambiante. Ce phénomène déjà signalé par Moissan (1) et par Lebeau et Damiens (2) n'est pas propre aux seuls carbures d'uranium. D'autres carbures tels que LaC_2 et CeC_2 [(3), (4)], Fe_3C (5), Mn_3C (6) conduisent également par hydrolyse à la formation de produits condensés analogues dont la nature exacte n'a pas été élucidée jusqu'à présent.

Faisant suite à un précédent travail (7), concernant les produits gazeux de l'hydrolyse des mélanges UC-UC_2, nous avons entrepris l'étude des produits condensés formés au cours de cette même réaction.

Dans une étude préliminaire, nous avons isolé les produits lourds par extraction au tétrachlorure de carbone; l'examen par spectrométrie infrarouge révèle que leur nature est indépendante de l'agent d'attaque (H_2O ou HCl 3 N), de la température (entre 80 et 100°C) et de la teneur en UC_2 de l'échantillon hydrolysé. Les spectres obtenus sont complexes et l'analyse du mélange d'hydrocarbures lourds nécessite en fait la mise en œuvre d'un ensemble de techniques : spectrométrie ultraviolette et infrarouge, résonance magnétique nucléaire, chromatographie, spectrométrie de masse. Ces techniques exigent une quantité notable de produit. Aussi, avons-nous été obligés de procéder à plusieurs hydrolyses successives sur une masse globale importante de carbure (environ 1 kg), dont les diverses fractions présentaient certains écarts entre elles quant à leur teneur en UC_2 (teneur moyenne en UC_2 de l'ordre de 65 % en moles). Les hydrocarbures lourds formés par hydrolyse aqueuse à l'ébullition ont été isolés par entraînement à la vapeur sous courant d'argon.

Résultats. — 1°. *Spectrométrie infrarouge.* — De l'examen des spectres infrarouges de nombreuses coupes obtenues par distillation, il résulte que ces produits sont constitués en grande majorité par des hydrocarbures comportant des doubles liaisons. Le tableau I indique leur répartition, rapportée à 100 % de doubles liaisons.

Par ailleurs, 28 % des molécules totales possèdent un groupement $=CH_2$ et 9 % un groupement $\equiv CH$.

TABLEAU I.

Type de liaison.	Pourcentage.
RCH=CHR' trans	23,9
RCH=CHR' cis	23,6
$RCH=CH_2$	29,1
$RR'C=CH_2$	17,2
RR'C=CHR''	6,1

2° *Résonance magnétique nucléaire.* — L'étude par résonance magnétique nucléaire des produits condensés ne nous a pas permis de distinguer les différents types de liaison. Nous avons néanmoins pu constater l'absence de composés benzéniques, absence confirmée par spectrométrie ultraviolette. Enfin, la comparaison des spectres obtenus avec ceux de composés terpéniques a mis en évidence une certaine similitude de structure entre les hydrocarbures étudiés et les composés de ce type.

3° *Chromatographie.* — La séparation par chromatographie liquide sur une colonne de gel de silice a montré que le mélange d'hydrocarbures étudiés est constitué, en grande majorité par des composés éthyléniques et polyéthyléniques. Il contient de plus 2 à 3 % d'hydrocarbures saturés. Étant donné la complexité du mélange, la chromatographie en phase gazeuse n'a apporté aucun résultat intéressant.

4° *Spectrométrie de masse.* — Le produit global et les différentes coupes obtenues par distillation entre 95 et 243°C sous la pression atmosphérique, ont été étudiés par spectrométrie de masse avec des énergies d'ionisation de 70, 18 et 12 eV. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Famille.	Teneur en moles (%).	Configurations possibles.
C_nH_{2n+2}	2,7	Carbures aliphatiques
C_nH_{2n}	24,7	Éthyléniques ou monocycliques saturés
C_nH_{2n-2}	23,3	Dicycliques saturés, diéthyléniques en chaîne, cycléniques ou acétyléniques
C_nH_{2n-4}	24,3	Combinaisons multiples de cycles et doubles liaisons
C_nH_{2n-6}	18,7	
C_nH_{2n-8}	6,3	
C_nH_{2n-10}		

Ces résultats ont été confirmés par le calcul des spectres obtenus à 18 eV [méthode d'ionisation modérée ([8])] et sont en parfait accord avec les teneurs en carbone et hydrogène déterminées par microanalyse (*cf.* tableau III).

TABLEAU III.

	Trouvé.		Calculé à 70 eV.		Calculé à 18 eV.	
Fraction.	C.	H.	C.	H.	C.	H.
(3) 116-118°C	86,75	13,25	86,74	13,26	86,63	13,37
(7) 188-191°C	87,40	12,60	87,48	12,52	87,16	12,84

Les spectres de masse obtenus avec une énergie d'ionisation de 12 eV nous ont enfin permis d'analyser le produit simultanément par famille et par nombre de carbones. Ils montrent que la majorité des hydrocarbures lourds sont pairs.

5° *Hydrogénation.* — Le produit hydrolysé a été totalement hydrogéné en présence d'oxyde de platine. L'étude par spectrométrie de masse du produit hydrogéné montre qu'il est constitué en majeure partie par des hydrocarbures cycliques (tableau IV).

Nature des hydrocarbures.	Teneur (%).
Aliphatiques	28,5
Monocycliques	29,0
Dicycliques et polycycliques	42,5

Conclusions. — L'ensemble de ces résultats confirment parfaitement le mécanisme de l'hydrolyse des alliages UC-UC_2 proposés dans le travail déjà cité ([7]), le caractère éthylénique des hydrocarbures lourds formés au cours de la réaction rendant en particulier compte de l'excédent d'hydrogène dont nous avons constaté l'existence dans la phase gazeuse.

(*) Séance du 29 avril 1963.

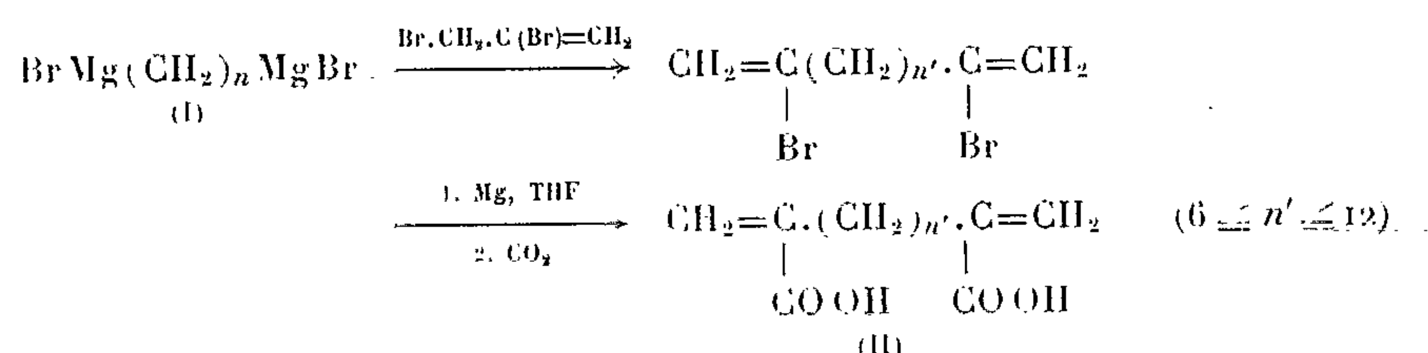
([1]) H. Moissan, *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 911.
([2]) P. Lebeau et A. Damiens, *Bull. Soc. Chim.*, Paris, 156, 1914, p. 1987.
([3]) J. de Villelume, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 265.
([4]) G. J. Palenik, *Ph. D. Dissertation*, University of Southern, California, 1962.
([5]) J. Vauthrin, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1154.
([6]) W. R. Myers et W. P. Fishel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1962.
([7]) J. Besson, P. Blum et J. Spitz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 681.
([8]) A. Cornu, *Publications G. A. M. S.*, 1, 1962, p. 7.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

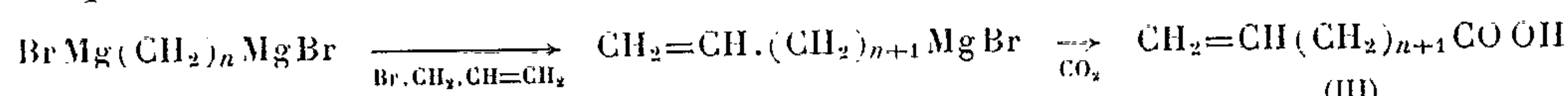
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les dimagnésiens.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Michel Noël**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude de l'action du magnésium sur divers composés dihalogénés (bis-vinyliques, vinyliques-aromatiques et ω'-ω-saturés) où les deux halogènes, identiques ou différents, sont suffisamment éloignés. Ils ont conduit à des dimagnésiens ou à des magnésiens chlorés.

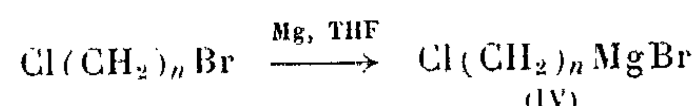
Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit la préparation des diacides vinyliques (II) obtenus selon :



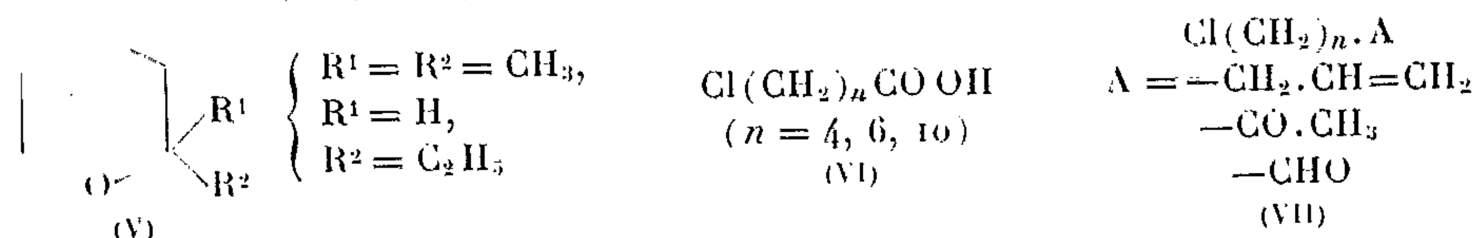
La condensation ménagée de (I) sur le bromure d'allyle permet d'accéder aux monomagnésiens ω-éthyléniques. Ces derniers ont conduit à des composés ω-oléfiniques divers, notamment aux acides (III).



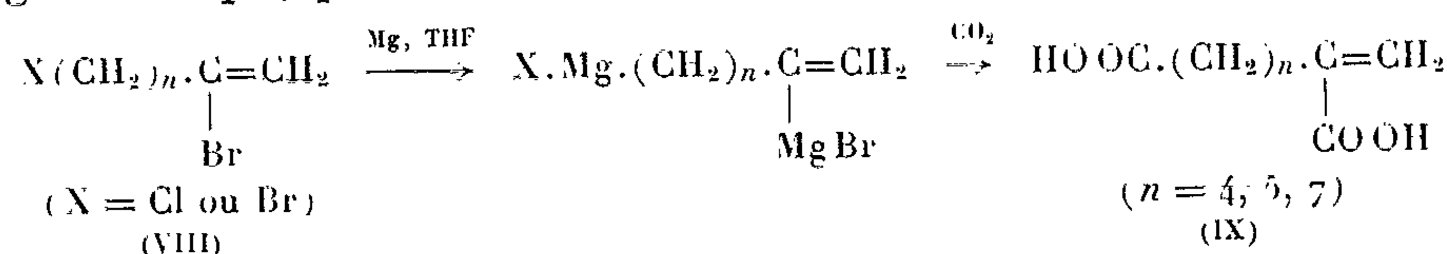
La réactivité différente des halogènes dans les composés $Cl(CH_2)_nBr$ a permis aussi d'obtenir les monomagnésiens ω-chlorés (IV), intéressants agents de synthèse :



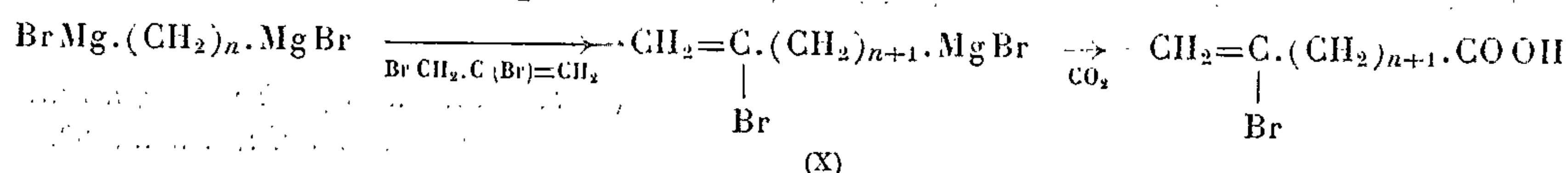
Ils ont conduit, en particulier, aux alcoyl-tétrahydropyrannes (V), aux acides ω-chlorés (VI), et plus généralement, aux dérivés $Cl(CH_2)_n.A$ (VII).



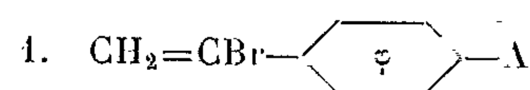
Par action du dibromo-2.3 propène, on obtient facilement les chlorobromés insaturés (VIII). Ces composés, ainsi que les analogues dibromés, ne réagissent pas sur le magnésium d'une façon sélective. Ils donnent des dimagnésiens qui, par carbonatation, ont fourni les diacides (IX) :

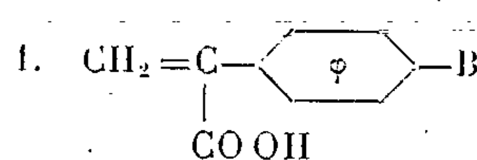


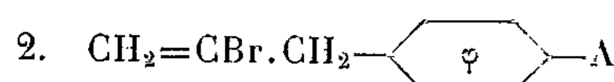
L'action ménagée d'un dimagnésien (I) sur le dibromo-2.3 propène fournit le monomagnésien bromé éthylénique (X) dont la carbonatation conduit à l'acide correspondant :

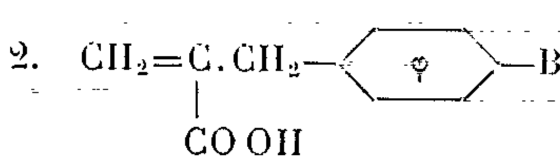


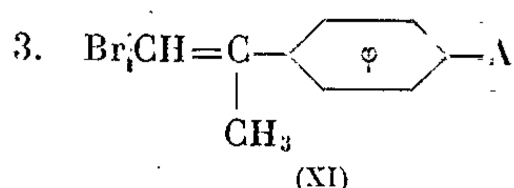
La réaction de Grignard appliquée aux dihalogénés aromatiques-vinyliques (XI) ne se montre pas sélective, si A = Br; elle conduit, en effet, après carbonatation aux diacides (XII), B = COOH. Par contre, si A = Cl, on s'arrête facilement aux monoacides chlorés (XII), B = Cl.



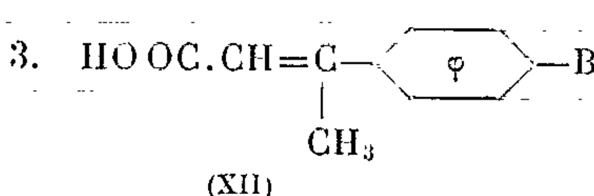








(XI)



(XII)

Plusieurs des produits obtenus selon ces méthodes sont nouveaux ([2]).

Dihalogénés (XI).

		É/mm (°C).	n_D^t.	d_4^t.	F (°C).
A = Br	1. $C_8H_6Br_2$	–	–	–	108
	2. $C_9H_8Br_2$	$90/_{0,1}$	$1,5922/_{20}$	$1,677/_{20}$	–
	3. $C_9H_8Br_2$	$103/_{0,5}$	$1,6236/_{18}$	$1,703/_{18}$	–
A = Cl	1. C_8H_6BrCl	$72/_{0,5}$	$1,6020/_{18,5}$	$1,531/_{18,5}$	–
	2. C_9H_8BrCl	$61\text{-}62/_{0,08}$	$1,5696/_{20}$	$1,442/_{20}$	–
	3. C_9H_8BrCl	$93/_{0,5}$	$1,5977/_{19}$	$1,446/_{19}$	–

Diacides (XII) (B = COOH).

	F (°C).	Rdt (%).	Analyse. C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.
1. $C_{10}H_8O_4$	232	68	62,50	63,04	4,20	4,40
2. $C_{11}H_{10}O_4$	223	31,5	64,08	64,20	4,88	5,20
3. $C_{11}H_{10}O_4$	316	60	64,08	64,06	4,88	5,16

Acides chlorés (XII) (B = Cl).

	F (°C).	Rdt (%).	Analyse. C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.	Cl %. Calc.	Cl %. Tr.
1. $C_9H_7ClO_2$	109 ([3])	73	59,20	59,38	3,86	4,15	19,42	19,61
2. $C_{10}H_9ClO_2$	100	56	60,80	61,30	5,12	5,16	17,96	18,07
3. $C_{10}H_9ClO_2$	136 / 95 ([4])	48	61,08	61,56	4,61	4,92	18,04	17,90

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) H. NORMANT et M. NOËL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2237.

(2) Les détails expérimentaux seront publiés ailleurs.

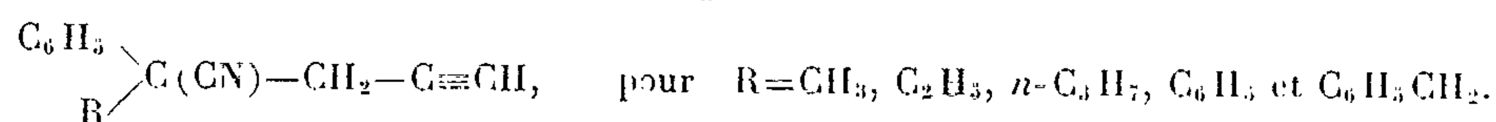
(3) E. J. SKERSETT et D. WOODCOK, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2809.

(4) J. VON BRAUN et K. HEIDER, *Ber.*, 49, 1916, p. 1272.

(*Laboratoire de Synthèse Organique,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

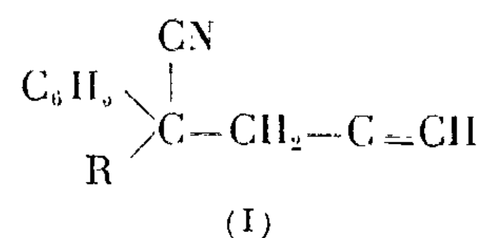
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés acétyléniques vrais à partir de phényl-acétonitriles substitués.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Paul Brunet**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du bromure de propargyle sur les cyanures de benzyle monosubstitués, sodés à l'aide de l'amidure de sodium, conduit avec des rendements de 88 à 60 % aux nitriles acétyléniques vrais du type :

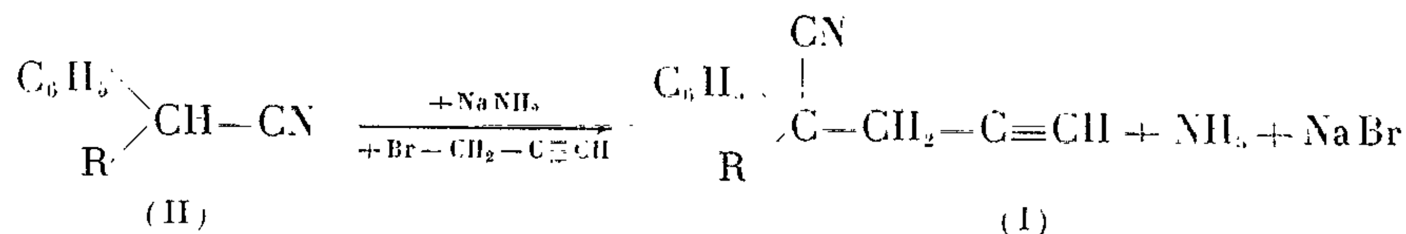


La même condensation appliquée au départ du cyanure de benzyle non substitué a permis d'obtenir également les termes pour R=H et $HC\equiv C-CH_2$.

La présente Note décrit la préparation de nitriles acétyléniques vrais du type :



Ils ont été obtenus aisément par condensation des phénylacétonitriles substitués du type (II), préalablement sodés à l'aide d'amidure de sodium en milieu éthéré ou éthéro-benzénique (à parties égales), avec le bromure de propargyle suivant :



Cette préparation a été réalisée successivement pour $R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7, C_6H_5 et $C_6H_5CH_2$.

Le rendement des condensations est généralement excellent et s'échelonne de 88 à 60 %.

Les phénylacétonitriles substitués utilisés à cet effet, dont l'un est commercial ($R = C_6H_5$), ont été préparés, en ce qui concerne $R = CH_3$, C_2H_5 et n-C_3H_7, par la méthode préconisée par R. Delaby et ses collaborateurs [1], au départ de l'α-cyanophénylacétate d'éthyle, lui-même obtenu d'après la technique décrite à *Organic Syntheses* [2]. Le benzylcyanure de benzyle utilisé pour le cas de $R = C_6H_5CH_2$ a été préparé suivant les indications données par H. Le Moal [3].

Quant au bromure de propargyle, il a été obtenu par action de PBr_3 sur l'alcool propargylique en milieu pyridinique [4].

Les composés ainsi isolés sont cristallisés pour $R = C_6H_5$ et $C_6H_5CH_2$ et huileux pour $R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7. Tous présentent les caractères spécifiques des acétyléniques vrais en donnant lieu à la formation de sels

d'argent du type (III) par réaction avec le nitrate d'argent et de sels de mercure du type (IV) suivant la technique à l'iodomercurate de potassium ([5])



Les cinq dérivés mercuriques ont pu tous être recristallisés dans un mélange benzène et éther de pétrole. Seul le dérivé correspondant à $R = C_6H_5$ a un point de fusion net à F 180°. Les quatre autres dérivés se mettent sous forme gommeuse quand on les chauffe et ne présentent pas une fusion distincte.

Les dérivés argentiques ont été obtenus seulement sous forme de précipités et n'ont pu être isolés à l'état sec en raison de leur tendance à explosion.

Les spectres d'absorption infrarouge des composés (I) montrent la présence des bandes d'absorption caractéristiques des acétyléniques monosubstitués (3 312 cm^{-1} dans CCl_4 pour $\nu \equiv CH$ et région 2 140-2 100 cm^{-1} pour $\nu C \equiv C$).

Le tableau I donne les constantes de ces composés de formule générale (I).

TABLEAU I.

R.	Nom.	Formule.	F(°C).	É(°C).	$\nu \equiv CH$ (cm^{-1}).	$\nu C \equiv C$ (cm^{-1}).
CH_3	Phényl-2 méthyl-2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{12}H_{11}N$	–	96-97	3 314	2 123
C_2H_5	Phényl-2 éthyl-2 pentyne-3 nitrile-1	$C_{13}H_{13}N$	–	116-117	3 314	2 125
n-C_3H_7	Phényl-2 n-propyl-2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{14}H_{15}N$	–	128-129	3 314	2 125
C_6H_5	Phényl-2.2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{17}H_{13}N$	65	–	3 314	2 129
$C_6H_5-CH_2$	Phényl-2 benzyle-2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{18}H_{15}N$	73	–	3 311	2 125

Leur pureté a été contrôlée par dosage de l'hydrogène acétylénique selon la technique préconisée par Miocque et Gautier ([6]) et est donnée dans le tableau II.

TABLEAU II.

R.	Nom.	Formule.	Dosage (%) de H acétylénique.
CH_3	Phényl-2 méthyl-2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{12}H_{11}N$	98,5
C_2H_5	Phényl-2 éthyl-2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{13}H_{13}N$	94,2
n-C_3H_7	Phényl-2 n-propyl-2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{14}H_{15}N$	87,1
C_6H_5	Diphényl-2.2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{17}H_{13}N$	100,0
$C_6H_5-CH_2$	Phényl-2 benzyle-2 pentyle-4 nitrile-1	$C_{18}H_{15}N$	100,1

D'autre part, la même méthode appliquée au départ du cyanure de benzyle, sodé à l'amidure de sodium, et condensé ensuite suivant le cas avec 1 ou 2 moles de bromure de propargyle nous a permis d'obtenir par simple substitution le composé (I) pour $R = H$ (Rdt seulement 30 %)

et, par double substitution, celui correspondant à $R=HC\equiv C-CH_2$ (Rdt 70 %).

Les tableaux III et IV ci-dessous donnent les constantes et les puretés en acétylénique vrai de ces deux composés pour lesquels les dérivés argentiques correspondants du type (III) se font très aisément.

TABLEAU III.

R.	Nom.	Formule.	F(°C).	$É_5$(°C).	$\nu\equiv CH$ (cm-1).	$\nu C\equiv C$ (cm-1).
H.................	Phényl-2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{11}H_9N$	-	121-122	3311	2125
$HC\equiv C-CH_2$.......	Phényl-2 propynyl-2$_2$ pentyne-4 nitrile-1	$C_{14}H_{11}N$	94	-	3316	2127

TABLEAU IV.

R.	Nom.	Formule.	Dosage (%) de H acétylénique.
H...........	Phényl-2 pentyne-4 nitrile-1	$C_{11}H_9N$	98,1
$HC\equiv C-CH_2$.	Phényl-2 propynyl-2$_2$ pentyne-4 nitrile-1	$C_{14}H_{11}N$	99,9

Nous poursuivons actuellement la synthèse de nouveaux homologues dans cette même série ainsi que l'étude de leurs propriétés.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) R. DELABY, P. REYNAUD et F. LILY, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 864.
(2) *Organic Syntheses*, Wiley and Sons, New-York, 30, 1950, p. 43.
(3) H. LE MOAL, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 848.
(4) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, p. 698.
(5) J. R. JOHNSON et W. L. MC EWEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 469.
(6) M. MIOCQUE et J. A. GAUTIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 467.

(*Laboratoire de Chimie I de la Faculté des Sciences et de l'E.N.S.C.R., quai Dujardin, Rennes.*)

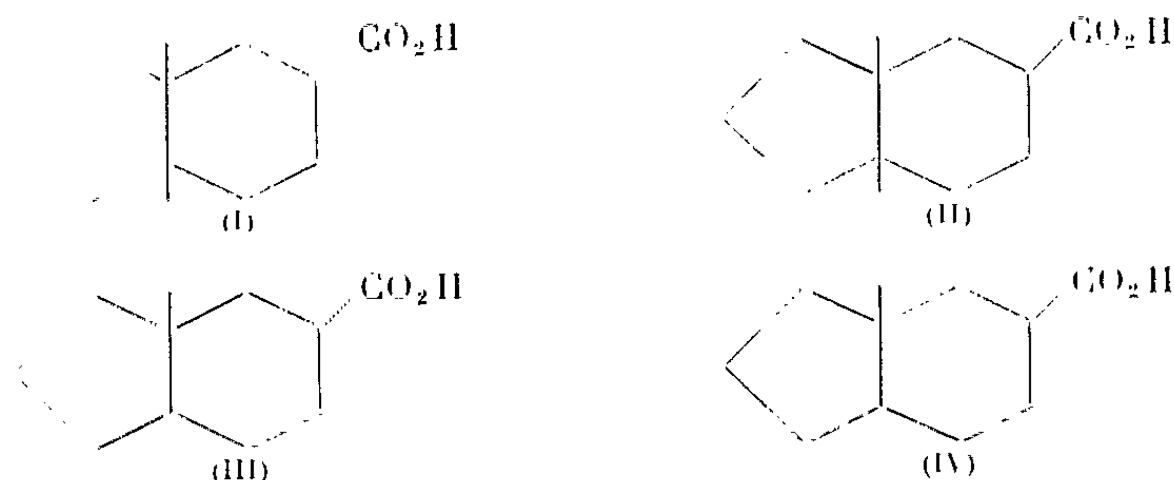
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des acides perhydrindanecarboxyliques-5*. Note (*) de MM. **Robert Granger** et **Jean-Pierre Girard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux acides cis et trans-perhydrindanecarboxyliques-5 β ont été obtenus et leur configuration reliée aux amines correspondantes. Les spectres infrarouges des acides différencient les quatre isomères.

Des acides perhydrindanecarboxyliques-5 stéréoisomères, seul était connu l'acide cis-perhydrindane-carboxylique-5 α (I) de conformation équatoriale privilégiée. Cet acide avait été préparé en 1954 par W. Dauben et J. Jiu [1] par hydrogénation de l'acide indanecarboxylique-5, avec un rendement faible dû aux nombreuses recristallisations nécessaires à la purification.

Cette voie étant peu pratique pour atteindre les divers isomères, et de plus ne renseignant pas sur leurs configurations, nous avons utilisé la méthode que nous avions signalée pour l'obtention de l'acide trans-perhydrindanecarboxylique-5 α (III) [2]. L'isolement des quatre acides isomères et l'établissement de leur structure nous a alors permis de les relier aux amines correspondantes. Enfin, l'étude comparative de leurs spectres infrarouges a mis en relief quelques différences dans leur absorption.

I. Acides perhydrindane carboxyliques-5. — Les quatre acides stéréoisomères répondent aux formules (I), (II), (III) et (IV).



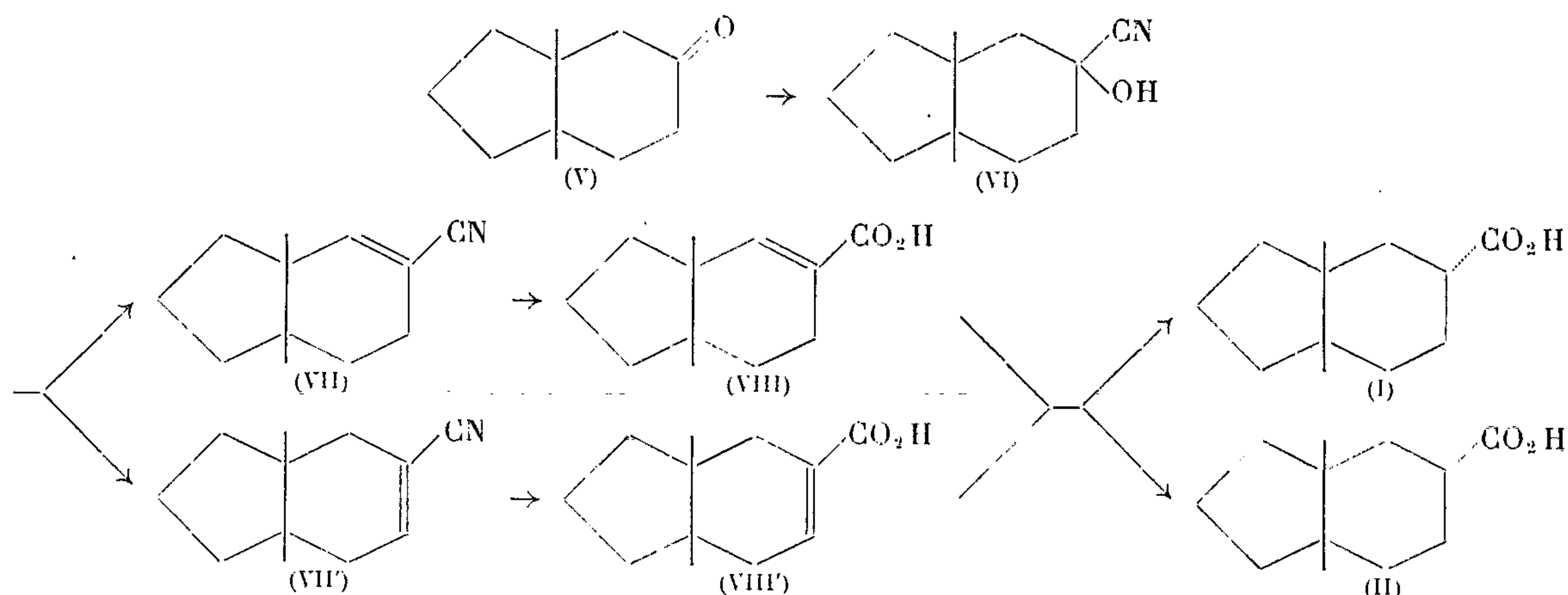
Ces acides ont été obtenus à partir des cis et trans-perhydrindanones-5 préparées elles-mêmes par extension de cycle des cis et trans-bicyclo-[3.3.0] octanones-3 [2]. Cette extension, qui est réalisée par action de l'acide nitreux sur les aminométhyl-3 amino-3 cis et trans-bicyclo-[3.3.0] octanes, avec un rendement satisfaisant (60 à 80 %), présente l'avantage de conduire à des cétones stériquement pures.

1° *Acides cis-perhydrindanecarboxyliques-5.* — L'action de l'acide cyanhydrique sur la cis-perhydrindanone-5 (V) conduit à un mélange de cyano-5 cis-perhydrindanols-5 (VI) (liquide; $É_{0,8}$ 123-124°; Rdt 75 %); qui est déshydraté par le chlorure de thionyle en présence de pyridine en cyano-5 tétrahydro indanes [(VII) et (VII')] (liquide; $É_{0,5}$ 80-85°; Rdt 87 %).

Le mélange des nitriles est hydraté par chauffage avec une solution de potasse en acides tétrahydro-indanecarboxyliques [(VIII) et (VIII')] (F 97°; Rdt 90 %; $\lambda_{max} = 219$ mμ; ε = 1816).

L'hydrogénation au platine d'Adams en milieu acétique de ces acides éthyléniques, donne un mélange des deux acides perhydrindanecarboxylique-5 isomères (I) et (II).

La cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole permet de les séparer, l'isomère 5 β (II) (F 122°; amide F 192°) peu soluble par rapport à l'isomère 5 α (I) (F 53°; amide F 196-197°). Ce dernier acide, déjà obtenu par Dauben et Jiu [1] qui en ont fixé la configuration, représente 80 à 90 % du mélange initial.



2° *Acides trans-perhydrindanecarboxyliques-5.* — Par le même processus réactionnel, nous avions obtenu un mélange des deux acides (III) et (IV), et après épimérisation de l'isomère de configuration β (axial) renfermé dans ce mélange, nous avions isolé l'acide trans-perhydrindanecarboxylique-5 α équatorial (III) : F 103°, amide F 207-208° [2].

La cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole du mélange d'acides résultant de l'hydrogénation, nous a permis cette fois, de séparer l'acide trans-perhydrindanecarboxylique-5 β (IV) encore inconnu (F 48°; amide F 85°) beaucoup plus soluble que son isomère. Cet acide représente sensiblement 65 % du mélange.

Il apparaît donc que, tant en série cis qu'en série trans, l'hydrogénation catalytique en présence de platine n'est pas stériquement spécifique.

2. Amino-5 perhydrindanes. — Grâce à la réaction de Schmidt qui maintient la configuration, les quatre acides perhydrindanecarboxyliques-5 stéréoisomères ont été reliés aux amino-5 perhydrindanes correspondants.

La corrélation, déjà établie par Dauben et Jiu [1], entre l'acide cis-perhydrindanecarboxylique-5 α et l'amino-5 α cis-perhydrindane, est pleinement confirmée (dér. benzoylé F 141°; litt. F 142° [1]).

Par la même voie, l'acide cis-perhydrindanecarboxylique-5 β donne naissance à l'amino-5 β cis-perhydrindane (dér. benzoylé F 166°), déjà décrit par Hückel [(3), (4)], mais dont la configuration n'avait pas été précisée par une méthode directe.

En série trans-perhydrindanique, nous avions signalé le passage de l'acide 5 β en amino-5 β trans-perhydrindane de conformation équatoriale (dér. benzoylé F 153°) (5).

De la même manière, nous relions l'acide trans-perhydrindanecarboxylique-5 α à l'amino-5 α trans-perhydrindane (dér. benzoylé F 167-168°), de conformation axiale, que nous avions obtenu antérieurement par deux autres voies (5) sans, toutefois, fixer directement sa structure.

3. Analyse infrarouge. — L'examen détaillé des spectres infrarouges des acides perhydrindanecarboxyliques-5 met en évidence deux zones dans la région des « empreintes digitales » où l'absorption est caractéristique de chaque épimère.

1° *Absorption vers* 1 300 cm^{-1}. — Une bande triple à 1 290, 1 310 et 1 320 cm^{-1} apparaît pour les acides 5 α [(I) et (III)]. Les spectres des acides 5 β [(II) et (IV)] sont moins complexes dans cette région, puisqu'on ne trouve qu'une bande simple à 1 312 cm^{-1} pour le premier et une bande double à 1 292 et 1 310 cm^{-1} pour le second.

2° *Absorption vers* 1 420 cm^{-1}. — La fréquence de la bande forte, commune à tous les acides dans cette région, est augmentée pour les isomères α par rapport aux isomères β :

Acide cis 5 α : 1 440 cm^{-1}; acide cis 5 β : 1 420 cm^{-1}.

Acide trans 5 α : 1 430 cm^{-1}; acide trans 5 β : 1 416 cm^{-1}.

Les différences spectrales qui apparaissent dans ces deux régions permettent donc de distinguer les acides α et β, à la fois dans la série cis et dans la série trans-perhydrindanique.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) W. Dauben et J. Jiu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4426.

(2) R. Granger, H. Técher et J.-P. Girard, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2546.

(3) W. Hückel, *Ann. Chem.*, 533, 1937, p. 1.

(4) W. Hückel, R. Schlüter, W. Doll et F. Reimer, *Ann. Chem.*, 530, 1937, p. 166.

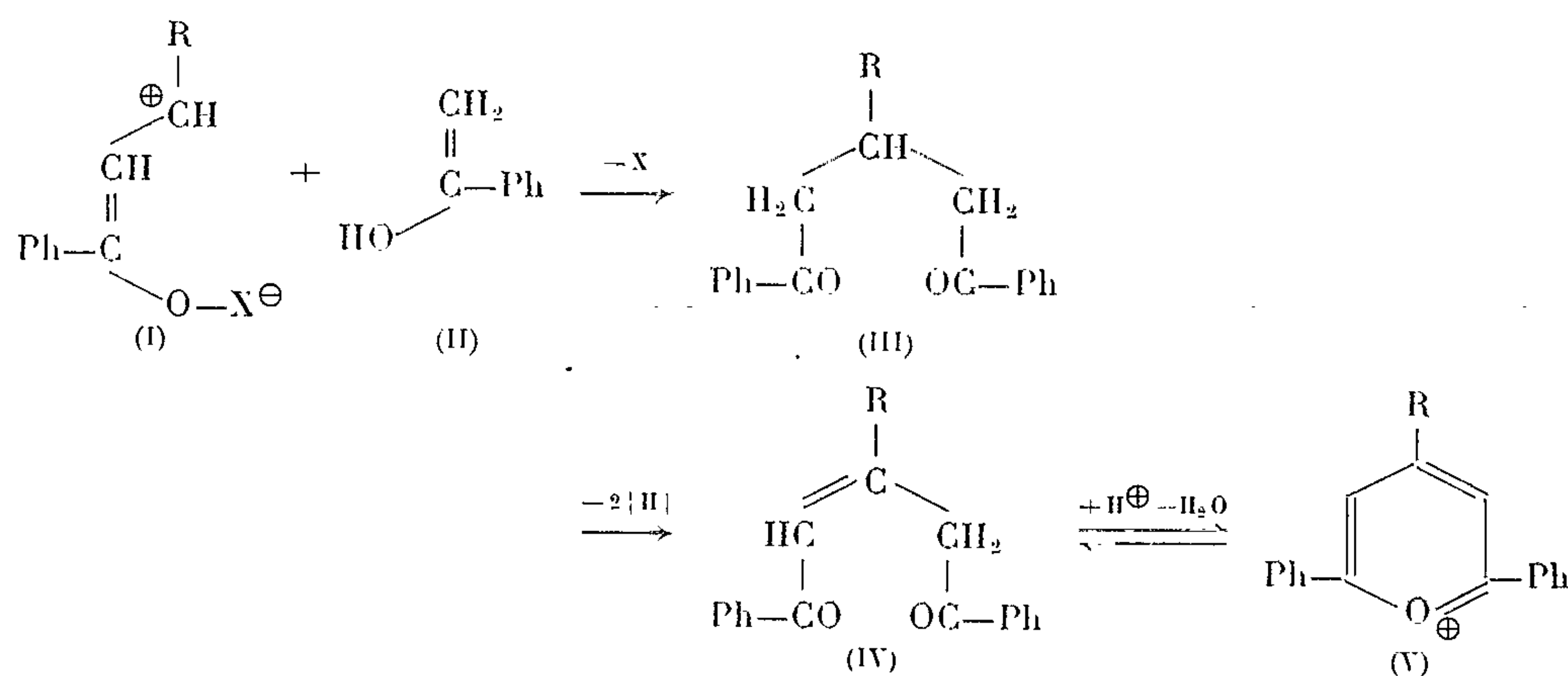
(5) R. Granger, J.-P. Girard et H. Técher, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 4009.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de la formation des sels de pyrylium par déshydrogénation des 1.5-dicétones.* Note (*) de M. **Alexandru T. Balaban**, transmise par M. Horia Hulubei.

La déshydrogénation des 1.5-dicétones peut être réalisée par le cation butyle tertiaire (t-BuCl + $AlCl_3$) ou par le cation hydroxyallylique (I, $X = H^{\oplus}$) qui est l'acide conjugué des chalcones. Une partie de la chalcone est retrouvée dans le produit des condensations déshydrogénantes comme cétone saturée formée par extraction d'un ion d'hydrure à la pentanedione-1.5. On suppose que dans toutes les condensations déshydrogénantes le vrai oxydant est un cation organique.

Dilthey a montré [1] qu'on peut facilement obtenir des sels de pyrylium substitués avec des groupements aryle par addition Michael des cétones aux chalcones, accompagnée de déshydrogénation de la pentanedione-1.5 formée; la réaction est effectuée d'ordinaire en présence d'anhydride acétique et de chlorure ferrique; par exemple, la benzylidèneacétophénone (I, R = Ph) réagit avec l'acétophénone (II) en formant le chloroferrate de 2.4.6-triphénylpyrylium (V, R = Ph). On peut représenter cette réaction de la manière suivante, en admettant la coordination par le catalyseur X du groupement carbonyle de la chalcone [2] :



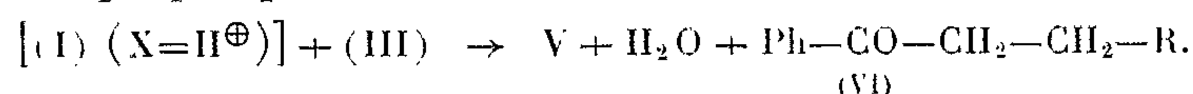
Le rôle d'oxydant a été attribué par Dilthey au chlorure ferrique et les chercheurs suivants ont maintenu ce point de vue. Cependant il a été montré que d'autres catalyseurs peuvent remplacer le chlorure ferrique, par exemple l'acide perchlorique [3] ou l'acide polyphosphorique [4]. Quoiqu'on ait supposé le contraire [3], il est fort peu vraisemblable que dans les conditions de la réaction ces acides puissent agir comme oxydants.

D'autre part, Simalty-Siemiatycki a récemment préparé des perchlorates de 2.6-diphénylpyrylium par déshydrogénation des 1.5-diphényl-pentanediones-1.5 à l'aide du perchlorate de triphénylméthyle [5] et a employé ce même perchlorate comme agent de condensation déshydro-

génante dans les réactions de type (I) + (II) ([6]). Le cation triphénylméthyle extrait dans ces réactions un ion d'hydrure de la pentanedione-1.5 (III), en donnant le perchlorate de pyrylium (V) et du triphénylméthane. Une réaction analogue permet d'obtenir le cation tropylium à partir de la cycloheptatriène et du perchlorate de triphénylméthyle ([7]).

Nous avons employé, comme agent capable d'extraire un ion d'hydrure aux pentanediones-1.5, le cation butyle tertiaire qui a aussi été employé pour la préparation du tropylium à partir de la cycloheptatriène ([8]). En ajoutant 2 équiv. de chlorure d'aluminium anhydre à une suspension de pentanedione-1.5 dans un excès de chlorure de butyle tertiaire et en chauffant le mélange avec agitation pendant 1 h, on obtient après hydrolyse et extraction à l'éther une solution aqueuse du chloroaluminate de pyrylium qui précipite le perchlorate, l'iodure ou le tétrachloroferrate de pyrylium par traitement avec le réactif correspondant. On a obtenu ainsi les sels de 2.6-diphénylpyrylium (V, R = H) à partir de la 1.5-diphénylpentanedione-1.5 ([9]), 2.4.6-triphénylpyrylium (V, R = Ph) à partir de la 1.3.5-triphénylpentanedione-1.5 ([10]) et 2.4-diphényl-5.6.7.8-tétrahydrochromylium à partir de la 2-phénacylobenzylcyclohexanone ([3]). Le rendement ne dépasse pas 40 % mais il peut être augmenté par un excès de chlorure de butyle tertiaire pour compenser la formation de polymères d'isobutylène et par un faible excès de chlorure d'aluminium.

Outre les cations triphénylméthyle et *t*-butyle, le cation hydroxyallylique (I, X = $H^{\oplus}$, R = Ph) peut lui aussi accepter un ion d'hydrure. En vérité, en ajoutant 2 équiv. d'acide perchlorique 70 % à un mélange de benzylidèneacétophénone (I, R = Ph) et d'acétophénone (II) en quantités équivalentes, le contenu du ballon cristallise en masse. On achève la réaction en chauffant le mélange à 100° pendant une demi-heure avec agitation, et après refroidissement on ajoute de l'alcool et de l'éther pour précipiter le perchlorate de 2.4.6- triphénylpyrylium (V, R = Ph) formé avec un rendement de 45 %. En diluant le filtrat par l'eau et en distillant la couche éthérique on obtient, après une petite quantité d'acétophénone ($É_8$ 80°), un produit avec $É_8$ 180° (Rdt 30 %) qui cristallise en paillettes incolores F 72-73° (alcool-éther de pétrole ou alcool 60 %). Ce produit est identique à la β-phénylpropiophénone (VI, R = Ph) et sa formation s'explique par transfert d'ion hydrure :


$$[(I)\ (X=H^{\oplus})] + (III) \rightarrow V + H_2O + \underset{(VI)}{Ph-CO-CH_2-CH_2-R}.$$

La structure du produit (VI) est prouvé par la formation d'une 2.4-dinitrophénylhydrazone F 185° [([11]), ([12])] et d'une semicarbazone F 143° [([11]), ([13])] ainsi que par le spectre infrarouge qui présente une bande ν (CO) à 1694 cm^{-1} [([14]), ([15])] et des bandes ν (CH sat.) à 2 865, 2 900, 2 932 et 2 955 cm^{-1}.

En employant 2 équiv. de benzylidèneacétophénone et un équivalent d'acétophénone, le rendement en perchlorate (V) augmente à 72 %. Cette

réduction de la benzylidèneacétophénone par une pentanedione-1.5 est analogue à la réduction de la même chalcone au cours de la préparation des pyridines ([16]) et pyrimidines ([17]), mais dans ces deux réactions il s'agit d'une catalyse par bases, tandis que dans la réaction décrite dans la Note présente on emploie un catalyseur acide ($HClO_4$, 70 % ou encore H_2SO_4, 96 % qui fournit dans les mêmes conditions après dilution par alcool et éther et traitement par l'acide perchlorique le perchlorate (V, R = Ph) avec un rendement semblable à celui obtenu avec l'acide perchlorique comme catalyseur).

Tenant compte de ces faits, on peut supposer que dans la réaction de Dilthey ce n'est pas le chlorure ferrique qui est l'agent oxydant, mais toujours un cation organique, à savoir un cation allylique tel que (I), ou bien le cation acétyle formé par l'action du catalyseur [$HClO_4$ ([3]) ou $Fe\,Cl_3$ ([1])] sur l'anhydride acétique. Burton et Praill ([18]) ont constaté la présence de ce cation dans les solutions d'acide perchlorique en anhydride acétique. La capacité du cation acétyle d'extraire un ion d'hydrure en se transformant en acétaldéhyde a été démontrée par Nenitzesco ([19]).

La formation des sels de pyrylium par l'action des acides seuls, par exemple l'acide polyphosphorique ([4]), sur les pentanediones-1.5, pourrait être expliquée par disproportion de la dicétone en un sel de pyrylium et un dérivé du dihydropyranne. En vérité, avec (III, R = Ph) on obtient seulement 40-45 % de la quantité théorique de sel de triphénylpyrylium en présence d'acide perchlorique ou sulfurique à 100° pendant 1 h, mais en ajoutant une quantité équimolaire de benzylidèneacétophénone (I) dans les mêmes conditions, on obtient le perchlorate ou sulfate de triphénylpyrylium avec un rendement de 90-95 % et la β-phénylpropiophénone avec un rendement de 70 %. La 1.5-diphénylpentanedione-1.5 ne donne pas des quantités appréciables de sel de pyrylium avec ces mêmes acides qu'en présence de (I).

M. Simalty-Siemiatycki a discuté ce sujet avec nous.

(*) Séance du 17 avril 1963.

([1]) W. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, (2), 94, 1916, p. 53; 95, 1917, p. 107; 101, 1921, p. 177; *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 52, 1919, p. 1195; W. Dilthey et coll., *J. prakt. Chem.*, (2), 111, 1925, p. 153, 340; 131, 1931, p. 1; *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 52, 1919, p. 2040.

([2]) M. H. Palmer et D. S. Urch, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 174.

([3]) C. F. H. Allen et H. R. Sallans, *Can. J. Res.*, 9, 1933, p. 574.

([4]) Z. S. Ariyan et H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2242.

([5]) M. Siemiatycki et R. Fugnitto, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 538.

([6]) M. Siemiatycki, *Bull. bimensuel Soc. Chim. Fr.*, avril 1961, n° 7 (séance du 28 avril 1961).

([7]) H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon et D. L. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4557.

([8]) D. Bryce-Smith et N. A. Perkins, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2320.

([9]) C. S. Marvel et D. J. Casey, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 957.

([10]) St. von Kostanecki et G. Rossbach, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 29, 1896, p. 1488.

([11]) YU. K. YURIEV, Z. V. BELYAKOVA et V. P. VOLKOV, *J. Obchtchei Khimii*, 28, 1958, p. 2372.

([12]) G. S. FONKEN et W. S. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 831.

([13]) N. MAXIM, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1393.

([14]) N. H. CROMWELL, R. E. BAMBURY et J. L. ADELFANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4241.

([15]) F. H. OWENS, W. L. MYERS et F. E. ZIMMERMAN, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2288.

([16]) R. L. FRANK et R. P. SEVEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2629.

([17]) R. M. DODSON et J. K. SEYLER, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 461.

([18]) H. BURTON et P. F. G. PRAILL, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1203.

([19]) C. D. NENITZESCU et C. N. IONESCU, *Ann. Chem.*, 491, 1931, p. 189.

(*Institut de Physique atomique*, B. P. n° 35, *Bucarest*, *Roumanie*.)

MINÉRALOGIE. — *Obtention de la mauchérite par frittage.* Note (*) de M. **Robert Pastant**, présentée par M. Jean Wyart.

Récemment Yund a chauffé un mélange de poudres d'arsenic et de nickel sans atteindre la fusion et a obtenu des composés binaires [(1), (2)], en particulier la mauchérite pour 700 et 800°C (3). Nous avons pensé que la compression du mélange des poudres pouvait favoriser la réaction à des températures encore plus basses.

Le matériel utilisé a été décrit précédemment (4) ainsi que le mode opératoire du frittage (5).

Deux essais différents par la température de chauffe ainsi que par l'utilisation ou non de la pression à chaud ont été effectués sur le même mélange initial dans le rapport 1 Ni pour 1 As; les grains de nickel ont des dimensions variant entre 10 et 110 μ; ceux d'arsenic sont voisins de 100μ.

Le mélange est introduit dans un creuset cylindrique de nickel, tassé, puis recouvert de deux disques du même métal; une feuille de mica découpée à la demande complète l'obturation.

Voici la liste des opérations pratiquées sur chacun des creusets :

Pression à froid (kg/cm^2)	6 000	4 000
Pression à chaud	Sans pression	1 500
Atmosphère	Azote à la pression ordinaire	
Température de chauffage (°C) atteinte en 5 h	600 sans régulation	430 avec régulation
Tension de vapeur de l'arsenic (mm de mercure)	Proche de 760	9
Durée de chauffage (jours)	1	16
» du refroidissement jusqu'à 190°C	2 1/2	2 1/2
» du palier à cette température	»	»
» du refroidissement final	1 1/2	1 1/2
Aspect du comprimé	Non compact	Compact
Disque de nickel au contact de la poudre	Non attirable à l'aimant	Attirable
Radiogramme	Très net	Peu net aux grands angles de diffraction
Observation microscopique	3 constituants, réaction complète	5 constituants, réaction incomplète

Le palier à 190°C ménagé lors du refroidissement a pour but d'éliminer les phases qui auraient pu se former et qui sont stables uniquement à haute température.

L'étude aux rayons X a été faite par la méthode Debye-Scherrer avec la raie K_α du cobalt. L'intensité des distances réticulaires a été évaluée visuellement et notée de 0,5 à 10; en regard de chacune on a porté les intensités fournies par les plans réticulaires correspondant aux trois principaux

$\frac{I}{I_0}$.	Distances.	Niccolite $\frac{I}{I_0}$.	Niccolite *hkl*.	Mauchérite $\frac{I}{I_0}$.	Mauchérite *hkl*.	Phase β $\frac{I}{I_0}$.	Phase β *hkl*.	
1.......	3,14	10	100	–	–	–	–	
4.......	2,70	–	–	15	008	–	–	
10.......	2,66	100	101	–	–	20	202	
0,5.....	2,55	–	–	–	–	–	–	prm
2.......	2,36			35	112			
0,5.....	2,31		–	–	–	–	–	prm
0,5.....	2,18		–	–	–	55	211	
8.......	2,01	–	–	100	116	100	115	
10.......	1,96	90	102	–	–	100	213, 106	
3.......	1,90	–	–	55	B 320 219 1.1.10	– –	– – –	
9.......	1,81	80	110	–	–	40	214	
7.......	1,71	–	–	90	200	–	–	
0,5.....	1,69	–	–	3	202	–	–	
0,5.....	1,66	–	–	–	–	35	304, 215	
3.......	1,62	–	–	30	110	–	–	
0,5.....	1,50	–	–	25	0.1.13	–	–	
5.......	1,49	20	201	–	–	–	–	
5.......	1,48	–	–	40	1.1.12	–	–	
4.......	1,45	–	–	20	028	–	–	
0,5.....	1,40	–	–	–	–	50	225	
0,5.....	1,36	–	–	20	0.0.16	–	–	
0,5.....	1,34	–	–	5	0.1.15	–	–	
5.......	1,33	30	202	–	–	–	–	
0,5.....	1,30	–	–	15	219	–	–	
3.......	1,26	10	004	–	–	–	–	
0,5.....	1,25	–	–	20	0.2.12	–	–	
4.......	1,21	–	–	70	220	–	–	
0,5.....	1,20	–	–	–	–	–	–	prm
6.......	1,15	20	211	–	–	–	–	
3.......	1,14	10	203	–	–	–	–	
3.......	1,13	–	–	50	1.2.13	–	–	
4.......	1,10	–	–	60	228	–	–	
0,5.....	1,09	–	–	–	–	60	B 333, 416	
2.......	1,084	–	–	20	1.1.18	–	–	
3.......	1,080	–	–	20	312	–	–	
8.......	1,07	40	212	–	–	–	–	
3.......	1,069	–	–	40	0.2.16	–	–	
0,5.....	1,066	–	–	–	–	30	334	
5.......	1,045	20	300	–	–	–	–	
8.......	1,034	30	114	–	–	–	–	
2.......	0,9716	–	–	25	1.3.10	–	–	
7.......	0,9671	20	231	–	–	–	–	
4.......	0,9588	10	105	–	–	–	–	
3.......	0,9439	20	–	20	0.3.13	–	–	
3.......	0,9065	–	–	25	2.2.16	–	–	
6.......	0,9045	20	220	–	–	–	–	

arséniures de nickel susceptibles de s'être formés et exprimées de 0 à 100; à la suite figurent les indices de Miller des plans en question (fichier A. S. T. M.) ([6]).

Les radiogrammes des deux essais sont semblables malgré les différences observées au microscope; cet unique relevé les concerne. Les raies du nickel et de l'arsenic sont absentes; celles très faibles non indexées notées prm peuvent appartenir à la pararammelsbergite.

La raie 2,01 Å est commune à la mauchérite et à la phase β avec une intensité de 100; la raie 1,96 concerne cette dernière et la niccolite et ce ne sont pas les seules. Il est difficile d'affirmer la présence de la phase β lorsque les deux autres arséniures sont présents en quantité à peu près équivalente.

L'observation microscopique de l'essai pressé à chaud montre des plages d'arsenic irrégulières mesurant 50 μ; leurs limites sont bordées, ou non, d'un mince halo blanc et perpendiculairement à elles des cristaux allongés de niccolite disposés par couches successives concentriques, chaque cristal long de 15 à 25 μ et large de 5 à 7 μ. La plage voisine, de même importance, gris blanchâtre n'est pas nettement biréflectente en accord avec Ramdohr ([7]). Enfin, rarement et au bord de la préparation on observe une plage orangée pâle qui, entre nicols croisés, se montre formée de grands cristaux allongés, perpendiculaires aux lignes de séparation (largeur irrégulière, 2 à 6 μ; longueur, 80 à 200 μ) polarisant dans des teintes peu vives du rose sale au vert rabattu; ils doivent être rapportés à la phase β.

Toutefois, la recherche des raies 2,18 et 2,14 Å qui n'appartiennent qu'à cette phase n'a pas été concluante malgré une dizaine de passage au diffractomètre avec la raie K_α du cuivre, sur la section polie décrite ci-dessus et sur celle de l'essai non pressé à chaud, laquelle ne montre plus d'arsenic mais uniquement la niccolite, la mauchérite et la phase β.

Le rôle de la pression à chaud favorise, ainsi que la durée, la réaction à température plus basse sans changer profondément la nature ni la quantité respective des produits élaborés.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) K. Friedrich et F. Bennington, *Métallurgie*, 7, 1907, p. 200.
(2) R. D. Heyding et L. D. Calvert, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1205-1215.
(3) R. A. Yund, *Economic Geology*, 56, 1961, p. 1281.
(4) J. Bolfa et R. Pastant, 84e *Congrès des Sociétés savantes*, 1959.
(5) R. Pastant, 87e *Congrès des Sociétés savantes*, 1962 (sous presse).
(6) American Association for Testing Materials.
(7) P. Ramdohr, Traité : *Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen*, 1960, p. 374.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, rue Heydenreich, Nancy.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur la nature des gaz occlus dans les fluorines exemptes d'uranium.* Note (*) de MM. **Marcel Chaigneau** et **Parviz Assadi**, présentée par M. Jean Wyart.

Pour compléter notre travail sur la nature des gaz occlus dans la fluorine-antozonite [1], nous avons pensé élargir le cadre de nos analyses afin d'inclure quelques échantillons de fluorine dépourvue d'uranium en provenance des gisements de nature diverse, nous permettant d'étudier, d'une part le rôle de l'uranium dans le sens génétique et, d'autre part, l'effet de son irradiation durant le temps géologique.

Dans les échantillons de la fluorine-antozonite, qui a fait l'objet de la Note précédente, les inclusions étaient invisibles au microscope et c'est par la méthode de l'écrasement qu'on pouvait constater l'existence d'une phase gazeuse dans ce minéral.

Mais dans les échantillons utilisés pour la présente étude, nous avons affaire à un éventail assez complet de la taille et de la nature des inclusions. Cependant, pour réunir toutes ces lacunes sous un seul terme nous avons conservé l'épithète, occlus. Quand les inclusions sont primaires, elles présentent le fluide résiduel de la solution mère, et quand elles sont secondaires, leur remplissage a eu lieu lors des processus de remaniement du minéral déjà formé.

Pour une distinction entre les origines de ces fluides, qui sont mélangés dans nos analyses au cours de leur extraction, ainsi qu'entre les températures de remplissage, nous les avons caractérisées par la méthode de l'homogénéisation des inclusions à deux phases.

En outre, nous donnons les températures prises au début du dégagement du mélange gazeux libéré par la décrépitation des inclusions au cours de la pyrogénation sous vide. Il est à noter que ces températures sont déplacées vers les hautes valeurs, cela est dû à la disproportion entre le volume utile de l'appareil et la taille des inclusions, qui entraîne une sensibilité très faible de détection. Néanmoins pour chaque échantillon, cette température est quasi constante.

Les températures obtenues par la méthode de Sorby, dans le cas des inclusions primaires, traduisent la limite inférieure de la température de formation des fluorines. Dans le cas des inclusions secondaires, elles traduisent la limite inférieure de la température du remplissage des réouvertures des clivages.

Les échantillons choisis proviennent des gisements suivants :

a. Monte delle Fate (Italie). — La fluorine très pure, limpide, avec des inclusions abondantes décelables à l'œil nu et des cristaux négatifs, par l'homogénéisation des inclusions primaires et secondaires, donne respecti-

vement les températures 195 et 115°C. Cela confirme l'existence de deux processus distincts déjà établis par les observations géologiques ([2]).

Pour rechercher une discrimination possible entre fluides inclus et occlus, nous avons effectué trois analyses :

Colonne I : Sur le minéral en gros fragments d'un volume voisin de 0,5 ml. Le résidu en fin d'essai, était fragmenté, par éclatement, en morceaux de grosseur irrégulière.

Colonne II : Sur le résidu de l'expérience précédente, après pulvérisation au tamis 0,125 mm.

Colonne III : Sur le minéral directement pulvérisé au tamis 0,125 mm et sans chuffaffe préalable.

b. Le col du Pourtalet (*Basses-Pyrénées*). — La fluorine très pure, limpide, exempte d'inclusions primaires, dans laquelle les inclusions secondaires sont remplies à de basses températures (tableau, col. IV) ([3]).

c. Kaymar (*Aveyron*). — La fluorine laiteuse, dans laquelle, pour les inclusions primaires, on obtient la température de 110°C et les inclusions secondaires sont formées au-dessous de 100°C ([3]) (tableau col. V,).

d. Velence-Szüzvar (*Hongrie*). — La fluorine laiteuse, provenant d'un gisement uranifère ([4]), mais dont l'échantillon est exempt d'uranium. La mesure des températures, à cause de la petitesse, de la rareté et aussi de la mauvaise conservation des inclusions, est impraticable (tableau col. VI).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Perte de poids (%)	0,02	0,01	0,02	0,24	0,08	0,57
Gaz totaux (ml/g)	0,1666	0,0381	0,0375	0,0624	0,3735	1,764
Début de dégazage	455°	490°	480°	340°	325°	265°
Composition centésimale, en volumes, des gaz extraits.						
SiF_4	0	0	0	0	1,3	2,4
HCl	0	0	0	0	0	1,0
CO_2	14,9	15,1	15,2	30,2	37,8	70,8
CO	45,9	40,0	39,4	37,2	34,0	13,1
H_2	31,1	30,7	30,3	21,0	9,2	0
CH_4	4,6	3,3	3,0	0	0,9	0
NO	0	0	0	0	7,9	6,8
N_2 + gaz rares	3,5	10,9	12,1	11,6	8,9	5,9
$\frac{CO_2}{CO_2 + CO}$	0,245	0,274	0,277	0,418	0,527	0,843

L'examen des résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus permet les remarques suivantes :

1° Les mélanges gazeux des échantillons I, II et III sont sensiblement identiques. Cependant, on constate une différence nette pour l'azote et les gaz rares, la teneur en ces éléments étant plus faible dans les inclusions que dans les occlusions.

2° La teneur en hydrogène de la fluorine originaire d'Italie particulièrement élevée, est comparable, même légèrement supérieure à celle que

nous avons signalée dans la fluorine-antozonite de l'Écarpière. Tandis que la fluorine provenant de Hongrie comme sa variété uranifère est dépourvue d'hydrogène.

3° La ressemblance au point de vue pureté entre les fluorines d'Italie et du Pourtalet est étendue à celle des gaz.

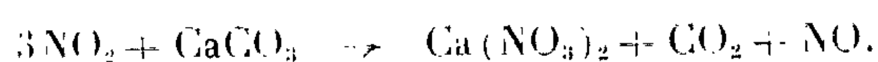
4° La variété antozonite de la fluorine de Hongrie était exempte de HCl tandis qu'ici on le rencontre comme dans l'antozonite de l'Écarpière.

5° Le méthane qui se trouve dans les échantillons d'Italie et de Kaymar peut résulter d'interactions au cours de l'extraction des gaz. Cependant, l'identité des autres constituants gazeux entre III et IV permet de considérer la présence de cet hydrocarbure dans le minéral.

6° La formation de SiF_4 n'est pas propre à la fluorine-antozonite comme le montrent les colonnes V et VI, donc l'acide fluorhydrique qui peut être dû à l'irradiation et à l'action du fluor libéré sur l'hydrogène, peut exister originellement comme produit résiduel de la solution mère, ce qui serait le cas de deux fluorines de la présente étude.

Une fraction du tétrafluorure de silicium est formée dans notre appareil, ainsi que nous l'avons constaté par l'attaque du tube de silice. Mais il est vraisemblablement en partie originel, car des veinules de quartz sont visibles au microscope dans les grains de la poudre fine de ces fluorines.

7° La présence de l'oxyde nitrique est un phénomène singulier. Sa formation, lors du chauffage, à partir des éléments ou à partir du peroxyde, ne peut être retenue en raison de l'absence d'oxygène dans les gaz recueillis. Son existence dans le minéral est explicable si ces fluorines résultent de l'attaque du carbonate de calcium par l'acide fluorhydrique accompagné de traces de peroxyde d'azote, selon la réaction classique



$$3\,NO_2 + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + NO.$$

Le nitrate de calcium, ainsi formé, étant à son tour décomposé par l'acide fluorhydrique.

8° La teneur en eau des échantillons examinés n'a pas été déterminée.

Ce qui découle de nos analyses nous permet de conclure qu'il n'y a aucune particularité pour la fluorine-antozonite quant à la nature des gaz occlus. Cependant un caractère notable de cette fluorine est sa teneur relativement élevée en tétrafluorure de silicium donc en acide fluorhydrique par rapport aux fluorines exemptes d'uranium.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) P. ASSADI et M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2798.

(2) L. VIGHI, *Boll. Soc. Géol. Ital.*, 70, 1951 et un rapport inédit.

(3) *Carte des Richesses minérales de la France*, B. R. G. M., Paris, avril 1959.

(4) *J. Kiss*, M. A. F. I., Évi. Jel., 1953-röl.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,*
Faculté des Sciences, Paris
et *Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Manifestation de la phase sudète de l'orogenèse hercynienne dans le bassin houiller du Nord de la France.* Note (*) de M. **Alexis Bouroz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'existence d'un paléokarst reconnu dans un sondage du bassin houiller et sa datation de la base du Namurien conduit à admettre, à cette époque, une brève émersion de l'aire de dépôt, qui peut être considérée comme une manifestation, dans cette région, de la phase sudète.

La manifestation communément admise comme représentant le contrecoup de la phase sudète, dans le Carbonifère du Nord de la France, est le passage de la sédimentation calcaire franche du Viséen supérieur à la sédimentation principalement terrigène, quoique encore presque entièrement marine, du Namurien. Ce phénomène correspond à une diminution de la profondeur des fonds marins due principalement à une augmentation considérable de la quantité de matériel érodé déposé, conséquence elle-même d'une surrection des aires continentales situées principalement au Sud du bassin. Dans l'aire d'accumulation des dépôts, ce changement de faciès est quelquefois considéré comme l'effet d'un ralentissement du phénomène de subsidence, sans, cependant, d'inversion dans le sens de ce mouvement. Jusqu'à ce jour, une seule observation, dans le bassin, très localisée, rendait compte d'un faible mouvement positif : installation d'un sol de végétation sur un mince lit de schiste marin à lingules, dans la région de Vicoigne, dans une formation appartenant au sommet de la zone H_1 du Namurien ([1]).

Des observations faites dans le sondage de la Drève-Neuve, commune de Hasnon (coordonnées Lambert : X = 672 683, Y = 301 086, Z = + 16,8), permettent de reconnaître la présence d'un mouvement d'émersion indiscutable et de le dater avec une certaine précision. Le sondage a recoupé successivement ([2]), la zone à *Homoceras beyrichianum* (de Kon.) *emend.* Haug, avec présence de cette goniatite ainsi que d'*H. subglobosum* Dollé, base de la zone H_1 du Namurien, puis la zone E_2 composée d'alternances de schistes, de schistes calcareux, de rares petits bancs de grès et, vers la base, de minces bancs calcaires, avec dans les bancs de schistes, de nombreux nodules de pyrite. La faune rencontrée comporte surtout des *Planolites ophthalmoïdes* Jessen, quelques goniatites indéterminables et, vers la base de nombreuses posidonielles (*P. lævis* Brown et *P. minor* Brown). Il y a aussi quelques lits de débris végétaux. Cet ensemble est bien caractéristique des faciès de l'assise de Bruille dans le bassin du Nord. Tout à fait à la base, de cette série, entre 496,60 et 504 m, deux bancs de calcaire atteignent chacun 2 m d'épaisseur et se chargent de phtanite et à 502,10, se situe un exemplaire de goniatite qui peut être rapporté à *Eumorphoceras bisulcatum* Girty, caractéristique de la zone E_{2a} du Namurien. Tout cet ensemble, bien que faillé par place, ne présente pratiquement pas de lacune stratigraphique.

Sous 504 m, le sondage (entièrement carotté) a recoupé une brèche composée d'éléments anguleux de toutes tailles, de schiste, de schiste calcareux, de calcaire et de phtanite enrobés dans un ciment composé de calcaire fin de couleur claire ou de calcite blanche. Les éléments de la brèche sont, le plus souvent, d'un volume de quelques centimètres cubes; ils ne présentent aucune trace de glissement, de déformation ou de compression et leur fragmentation en morceaux à angles vifs ne peut s'expliquer que par un effondrement de ces matériaux dans une cavité du calcaire carbonifère peu de temps après leur dépôt, alors qu'ils étaient encore peu consolidés. Le sondage a recoupé cette brèche jusque vers 547 m de profondeur. Au-dessous, il a rencontré des fragments de calcaires de plus en plus volumineux, enrobés dans de la calcite, pour rentrer à 549,50 m dans un calcaire massif (le sondage a été arrêté à la profondeur de 551,13 m).

On se trouve en présence d'une brèche d'effondrement typique qui s'est formée dans une poche de dissolution du calcaire carbonifère, témoin elle-même de la formation d'un karst dans le sommet du calcaire viséen. Cependant, il est difficile d'admettre que la totalité de la poche de dissolution qui a, au droit du sondage, 43 m de profondeur, soit due à l'action d'un phénomène karstique : il y faudrait une surrection temporaire du même ordre de grandeur, ce qui paraît difficilement admissible, étant donné ce qu'on sait de l'environnement du bassin : il est plus probable que la formation du karst n'a été que l'amorce des phénomènes de dissolution qui ont pu permettre à des courants d'eau douce de s'établir et de continuer leur action pendant un certain temps, à proximité des bords du bassin [3].

La localisation dans le temps de la période pendant laquelle le calcaire du karst d'Hasnon a été soumis à la dissolution peut se définir approximativement : dans une région voisine d'Hasnon, un sondage creusé au fond dans les travaux de la fosse Heurteau (X = 671 638, Y = 299 882, Z = — 427,50), a recoupé la tête du calcaire qui a livré, à la profondeur de 370,40 m, une goniatite qu'on peut rapporter à *Neoglyphioceras subcirculare* Miller, var. *globosa* Pareyn ou à *Lyrogoniatites newsomi* Smith, toutes deux caractéristiques de l'extrême sommet du Viséen supérieur [4]. D'autre part, les éléments de la brèche du sondage de la Drève-Neuve contiennent des lingules, une goniatite indéterminable et des posidonielles et les morceaux de phtanite y sont abondants : cette brèche paraît donc s'être constituée aux dépens d'une formation appartenant peut-être en partie à la base de la zone E_2 et surtout à la zone E_1 (les phtanites sont fréquents dans la moitié inférieure de la zone E_1). Le karst a donc dû se former après le dépôt d'une fraction de la zone E_1, puisqu'on retrouve les éléments de cette dernière, effondrés dans la poche de dissolution et avant la fin du dépôt de la zone E_{2a}, puisqu'on trouve à 502,10 m, une goniatite appartenant à cette zone, dans des dépôts concordants sur la brèche et n'ayant pas été affectés par la formation de cette dernière. Il manque malheureusement ici une intercalation de faciès franchement continental

pour marquer la surrection de la plate-forme ayant entraîné la formation du karst; par contre, des observations récentes faites en Belgique ([5]), ont permis de reconnaître la présence de karsts accompagnés de dépôts continentaux typiques. Leurs périodes de formation se situent dans le temps, du Sud au Nord, à la limite des zones E_2b_3-E_2b_4, H_{1a}-H_{1b} et H_{2c}-R_1. Le karst d'Hasnon se situant à la limite E_1-E_{2a}, et se trouvant, par rapport aux lignes directionnelles de la tectonique hercynienne, au Sud des précédents, s'insère harmonieusement à sa place dans la propagation de l'onde de déformation de la phase sudète, vers le Nord.

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) A. Bouroz, *Faciès et massif de végétation dans la formation houillère du Nord de la France*, Lille, 1940, p. 226.

([2]) Le sondage a été exécuté par le Service géologique des Houillères; les carottes ont été débitées et les faunes et flores déterminées par M. J. Chalard, géologue du Groupe d'exploitation de Valenciennes; les goniatites ont été déterminées par le Docteur F. Hodson, Professeur à l'Université de Reading ou par M. Pareyn, Maître de conférence à la Faculté des Sciences de Caen.

([3]) Il n'est pas possible d'admettre qu'on se trouve en présence d'une poche de dissolution datant de la période de formation des grands puits naturels connus dans le bassin (dissolutions certainement post-carbonifères, effondrement généralement post-sénoniens), d'abord parce qu'une poche de l'importance de celle d'Hasnon aurait dû influencer la totalité du Houiller et du Crétacé surincombant, ce qui n'est pas le cas et surtout parce qu'il existe une différence fondamentale entre elle et les puits naturels : ces derniers sont remplis de sédiments effondrés, tassés, mais meubles, et ne sont jamais recimentés en bloc par de la calcite ou du calcaire (l'action de dissolution, responsable de ces puits naturels, dure encore à l'époque actuelle).

([4]) J. Chalard, *Contribution à l'étude du Namurien du bassin houiller du Nord de la France* (*Ét. Géol. pour l'atlas de top. sout.*, publiées par le Service géologique des H.B.N.P.C., Valenciennes, 1960, p. 209).

([5]) J. M. Graulich, *Bull. Soc. Belge Géol.*, 71, fasc. 2, 1962, p. 181-199.

(*Service Géologique des Houillères du Nord et du Pas-de-Calais.*)

GÉOLOGIE. — *Hypothèse sur la sédimentation de l'Albo-Aptien d'Aquitaine à la lumière de la théorie de Bio-Rhexistasie.* Note de (*) M. **Marc Delmas**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La théorie de Biostasie-Rhexistasie est due à H. Erhart. Elle a été esquissée en 1955, et mieux développée en 1956. Des Notes de 1961, et principalement le Colloque de 1962 sur la Biogéographie du Permo-Carbonifère, tendent à lui conférer un intérêt de plus en plus évident. Cette théorie semble pouvoir être adaptée à la sédimentation du complexe Albo-Aptien telle qu'elle apparaît au moins en certains points du bassin d'Aquitaine.

L'explication proposée n'est cependant qu'une hypothèse qui vient appuyer certaines de nos présomptions. Nous devons en effet reconnaître, comme l'ont fait nos prédécesseurs, J. Seunes, H. Douvillé, etc., et comme le font certains géologues contemporains, J. Cuvillier et A. Poignant par exemple, la *présence en Aquitaine de formations plus carbonatées à l'Aptien supérieur qu'à l'Albien.* Rappelons que l'Aptien supérieur est un « calcaire à Orbitolines et Milioles », que l'Albien est représenté par des « marnes à Spicules », la zone de passage montrant un grand développement d'Algues calcaires (*Lithophyllum* et *Archæolithothamnium*). Sans exclure la possibilité de changements latéraux de faciès en des points particuliers, nous pensons qu'un *phénomène régional* a permis cette *sédimentation spécifique.* Nous devons donc en tenir compte dans tout essai de corrélations chronologiques.

L'exemple que nous prendrons sera celui offert par les forages S. N. P. A. du groupe Bastennes Gaujacq-Estibeau-Clermont, et ceux du groupe Audignon 4-Sainte-Colombe 201, situés au Sud de l'Adour entre les méridiens de Dax et de Mont-de-Marsan. Dans le premier groupe, les faciès calcaires présentent un assez grand développement (300 à 600 m) proportionnellement au faciès « argileux » (600 à 2 200 m). Dans le second groupe, les faciès calcaires sont très réduits (seul exemple, Sainte-Colombe 201, où ils existent sur 100 m environ) et les faciès « argileux » très développés (3 500 m environ). Ainsi à Bastennes-Gaujacq 1 *bis*, les faciès calcaires de l'Aptien représentent environ 1/5 de l'Albo-Aptien, alors qu'à Sainte-Colombe 201 il n'en représentent que 1/36.

Compte tenu d'une *lacune vraisemblable du sommet de l'Albien à Bastennes-Gaujacq*, la somme des faciès calcaires et « argileux » est du même ordre, avec toutefois un épaississement à Sainte-Colombe 201. De là à tirer la conclusion que les calcaires passent tout naturellement aux marnes d'un puits à l'autre, il n'y a qu'un pas. Mais alors on ne tient nul compte de certains critères micropaléontologiques de faune et de flore dont la valeur chronologique, *sans être absolue*, est du moins à prendre en considération.

Mais on peut envisager tout autrement ce phénomène de *substitution apparente* de faciès, en ce qui concerne notre exemple : la théorie d'Ehrart

trouve naturellement sa place dans le cadre d'un tel phénomène régional. On peut en effet admettre, qu'en un premier stade, celui de *Biostasie*, qui se confond en gros avec la période Aptien supérieur, une importante couverture végétale existait sur le continent. Cette végétation aurait joué le rôle de « filtre séparateur », et aurait été le témoin, et l'auteur indirect, de la *formation de masses carbonatées*, à tendance localement récifale. Cette sédimentation aurait pu être soumise localement à des phénomènes de subsidence (synchrones de certains développements récifaux par exemple). Les conditions optimales de développement devaient se situer dans la zone néritique en bordure du plateau continental. Là, les calcaires pouvaient se former sous une épaisseur maximale. Par contre, vers les zones plus bathyales et là où n'existaient pas de phénomènes de subsidence, se formaient les épaisseurs minimales.

En admettant l'origine pédogénétique des éléments déposés en période de *Biostasie*, il semble difficile d'imaginer, sur le plan général du moins, un passage des faciès calcaires à des faciès plus argileux.

Après ce développement maximal, sorte de « climax » de la végétation continentale, dont nous retrouvons quelques traces dans la présence de pollens, a pu avoir lieu à l'Albien inférieur un phénomène d'ordre catastrophique. Celui-ci aurait entraîné une rupture de l'équilibre biologique, et une modification partielle de la couverture végétale, dont on trouverait localement les témoins dans la présence de certaines spores, abondantes dans les formations argileuses. Ce phénomène de Rhexistasie aurait permis l'entraînement assez rapide d'une partie de la phase résiduelle appartenant à la période précédente (quartz et kaolinite par exemple). Des îlots de végétation sur le pourtour du bassin, auraient pu jouer encore cependant le rôle de « filtres-séparateurs » en certains points privilégiés.

La sédimentation est ainsi passée de faciès calcaires à des faciès plus argileux, localement chargés en quartz, mais où des apports d'ions Ca^{++} et Mg^{++} provenant de zones plus stables ont favorisé l'installation locale de biostromes à Mélobésiées plus ou moins rapidement étouffés.

La subsidence s'est *déplacée* vers les zones plus basses, situées au pied des talus calcaires où venait s'accumuler le maximum de sédiments. Par ailleurs, les zones de haut fond situées à l'aplomb des massifs calcaires, ont dû être balayées par les courants, au moins au début de l'Albien, déterminant une sédimentation peu épaisse, voire l'absence de dépôts.

Une subsidence plus généralisée a pu se produire ensuite dans le courant de l'Albien. Elle aurait entraîné le recouvrement des structures anciennes et, vers la fin de l'Albien, l'étalement des sédiments.

Il apparaît ainsi qu'en prenant pour niveau de référence des repères lithologiques et des microfaciès plus calcaires qu'on remarque vers la fin de l'Albien, on a une représentation grossière (aux phénomènes de subsidence près) de la disposition des dépôts calcaires après la phase biostasique de l'Aptien. On peut juger de même de la disposition des sédiments albiens

plus argileux après la sédimentation ayant succédé à la phase rhexistasique.

Dans l'exemple choisi, nous serions donc en présence de deux *sédimentations spécifiques « asynchrones »*. L'une, à dominance carbonatée, aurait précédé l'autre, à tendance plus argileuse. La limite supérieure des faciès calcaires rattachés à l'Aptien supérieur se confondrait grossièrement avec la ligne temps : nous l'appellerons « *limite rhexistasique* ». *Les phénomènes de subsidence*, qui auraient marqué en certains points de la zone néritique la sédimentation de l'Aptien, se seraient *déplacés* à l'Albien vers les zones plus bathyales en se généralisant par la suite, avec des différences d'intensité, aux deux zones.

Il n'est pas impossible que ce phénomène de Bio-Rhexistasie, tel que nous l'imaginons pour ce cas particulier, ait pu se produire en d'autres points du bassin d'Aquitaine à l'Albo-Aptien. Sans vouloir tout expliquer par cette hypothèse, nous pensons qu'il est indispensable d'en tenir compte pour tenter de découvrir les phénomènes ayant présidé à la sédimentation de cette époque.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) J. CUVILLIER, *Géol. Appl. et Prospect. minière*, Nancy, 3, n° 4, 1952, p. 5-14.

(2) F. DAGUIN, *L'Aquitaine occidentale* (*Act. scient. et ind.*, Hermann, 1948).

(3) M. DELMAS et R. DELOFFRE, *Revue de Micropal.*, 4, n° 3, 1961, p. 167-172.

(4) H. ERHART, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1218; *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson et Cie, Paris, 1956; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2904 et 3307.

(5) A. POIGNANT, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, fasc. 8, novembre 1961.

(6) P. PRUVOST, *C. R. Soc. Biogéogr.*, n° 335, 1962, p. 336-337.

(*Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Division Métropole, allées de Morlaas, Pau, Basses-Pyrénées.*)

GÉOLOGIE. — *Les* Argiles rutilantes *des environs de Lagrasse (Aude)*. Note (*) de M. **Pierre Freytet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les *Argiles rutilantes*, encadrées de deux puissantes barres calcaires, constituent une remarquable unité, à la fois par leur faciès très particulier et par leur extension, actuellement discontinue, de la Provence aux Corbières et à la Catalogne.

C'est d'Archiac qui les a distinguées le premier au sommet de son *groupe d'Alet* [1]; elles ont été comparées ensuite par Matheron aux faciès rutilants de Provence [2], puis rangées par Leymerie dans la partie supérieure de son Garumnien dont il a fait une remarquable synthèse (Pyrénées, Provence, Catalogne) en 1868 [3].

Les *argiles rutilantes* reposent sur le calcaire rognacien à *Bauxia* et *Lychnus*, et sous le calcaire de Montolieu (Aude), à *Physa prisca* (Thanétien). Dès 1876, Munier-Chalmas [4] considère que « ...les marnes rouges ... [de] la partie supérieure du Garumnien sont l'équivalent du calcaire pisolithique des environs de Paris ». Toutefois, les termes de Montien et de Vitrollien n'apparaissent dans la littérature que plus tard; ils sont utilisés indifféremment l'un pour l'autre dans les notices des feuilles au 80 000e de Provence et du Languedoc.

La question est restée stationnaire jusqu'en 1959, date à laquelle la base de la série stratotype de Vitrolles est rattachée au Rognacien [5]. Dans les Corbières, le sommet des *argiles rutilantes* contient une faune thanétienne, lacustre à Lagrasse (Aude) [6], et marine à Albas (Aude) [7]. Dans les petites Pyrénées, une faune marine, longtemps considérée comme montienne, serait en réalité thanétienne [8]; enfin, les deux fossiles caractéristiques du Vitrollien (*Physa montensis* et *Palæostrophia matheroni*) sont maintenant considérés comme étant sans grande valeur stratigraphique [9].

Un fait capital subsiste, les *argiles rutilantes*, quel que soit leur âge dans le détail, forment un ensemble stratigraphique et sédimentologique profondément homogène et original.

Dans la région de Lagrasse (Aude), ces *argiles rutilantes* sont en fait constituées à 90 % de marno-calcaires [10] finement détritiques; les deux tiers inférieurs sont d'un rouge vif, brique à vineux, soit uniforme, soit panaché de jaune, de rose ou de blanc (faciès « tigré », « flammé ») [11], et contiennent à certains niveaux des *Microcodium* en très grande abondance. S'opposant à cette série à pigment d'hématite, le tiers supérieur est brun ocre, limonitique, dépourvu de *Microcodium*; les bancs calcaires y sont plus fréquents.

Les autres faciès lithologiques, dispersés dans la grande série rouge précédente, sont de petits bancs de calcaire lithographique noir ou gris,

fétide, à rares sections de coquilles indéterminables; des calcaires gréseux crême ou ocre pâle; des lentilles de poudingues polygéniques très caractéristiques. Au Sud-Est de Lagrasse, vers Thézan, les marno-calcaires deviennent entièrement hématitiques et se chargent d'éléments détritiques plus grossiers, tandis que les lentilles de poudingues sont plus nombreuses.

Par comparaison avec les dépôts deltaïques actuels [12], on peut expliquer la genèse de cette formation par l'hypothèse suivante :

De puissants cours d'eaux apportaient des éléments solubles (Ca, Mg ?, SiO_2 ?) et des éléments figurés (Fe, Al ?, argile, sable galets), dans un grand lac. Il se déposait une boue argilo-calcaire rouge, finement détritique vers le large, plus sableuse sur les rivages (région de Thézan par exemple). Ces dépôts s'effectuaient sous le faciès deltaïque essentiellement vaseux, sous l'influence d'une subsidence modérée, irrégulièrement répartie, favorisant les émersions et submersions locales. Sur les vases émergées, s'établissait une végétation hélophyte, adaptée à ce milieu très oxydant; l'activité radiculaire et les variations de la nappe phréatique déterminaient dans le sédiment ferrique rouge, émergé, en voie de diagenèse, des circulations d'eau permettant une réduction locale en sels ferreux d'où une certaine décoloration [13], un *panachage* des niveaux considérés; de tels panachages sont bien connus dans les argiles latéritiques [14] et ont été retrouvés à Madagascar dans des alluvions anciennes [15]. Par contre dans les zones à subsidence plus intense, immergées, sans végétation enracinée ni circulations d'eau phréatique, les dépôts sont d'une couleur rouge uniforme.

A l'intérieur des zones de végétation hélophyte, des « étangs » peu profonds, entièrement isolés, étaient le siège de dépôts de calcaires plus ou moins riches en matière organique, et dépourvus d'éléments figurés (fer, argile, sable), ceux-ci étant stoppés par le filtre végétal. Enfin, les zones de végétation étaient parcourues par des chenaux fluviatiles charriant des galets à l'occasion de grandes crues, et les déposant plus ou moins loin dans le marécage. On connait des chenaux analogues dans les séries pétrolifères des États-Unis et de Russie [16].

L' « engraissement » du marécage s'effectue par le dépôt de boue ferrugineuse détritique sous l'influence combinée de crues (saisonnières ?) et d'une subsidence plus ou moins étendue et saccadée, dont les variations locales déterminent tel ou tel type de sédimentation : d'où l'existence sur une même verticale des divers types sédimentologiques, se succédant dans le temps sans ordre apparent. Les débris végétaux sont quasi-instantanément détruits par les oxydes, et les produits de réduction obtenus sont dilués dans l'énorme masse du sédiment oxydant, et disparaissent. C'est d'ailleurs un fait bien connu que les milieux rouges sont très peu propices à la fossilisation de restes organiques.

Si, maintenant, nous considérons le problème sous l'angle de la biorhexistasie ([17]), nous sommes conduits à admettre que les cours d'eau alimentant le lac devaient traverser deux régions : l'une stable, en état de biostasie, fournissant le calcium; l'autre, plus proche du lac, en état de rhexistasie, où l'érosion attaquait à la fois des produits pédogénétiques résiduels et des roches intactes, d'où les oxydes de fer, argiles, sables, galets.

C'est ici qu'il faut insister sur la remarquable trilogie Rognacien calcaire - « Vitrollien » rouge calcaréo-détritique - Thanétien calcaire s'étendant des Corbières à la Provence. Cette disposition suggère un climat uniforme, permettant une biostasie généralisée pendant toute la période considérée; il vient s'y superposer au « Vitrollien » une rhexistasie d'origine tectonique ([18]), localisée surtout sur le bord sud du lac Corbières-Provence, à l'emplacement de l'ancien golfe de basse Provence de E. Fallot, c'est-à-dire sur la rive appartenant à la Tyrrhénide, reliant les Pyrénées à la Provence, et qui s'est effondrée à partir de l'Oligocène terminal.

Une telle paléogéographie ne saurait surprendre, si on la compare avec la grande dépression Angleterre-bassin franco-belge-Westphalie, bordant au Namurien-Westphalien la cordilière instable de l'Europe moyenne hercynienne. Des analyses détaillées des séries néocrétacées des Corbières orientales permettront de préciser jusqu'où l'on peut pousser les analogies entre ces deux ensembles.

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) D'ARCHIAC, *Mém. Soc. géol. Fr.* (2), 6, 1859.

([2]) MATHERON, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (2), 21, 1862, p. 15.

([3]) LEYMERIE, *Ibid.*, (2), 25, 1868, p. 896.

([4]) MUNIER-CHALMAS, *Ibid.*, (3), 4, 1878, p. 431.

([5]) DUGHI, REY et SIRUGUE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2370.

([6]) ELLENBERGER et PLAZIAT, à présenter à la Société géologique de France.

([7]) PLAZIAT, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, (7), 3, 1961, p. 196.

([8]) VILLATE, *Ibid.*, (7), 1, 1959, p. 37.

([9]) REY. *Ibid.*, (7), 4, 1962, p. 235.

([10]) Étudiées rapidement par GARY, *Bull. Soc. Et. Scientif. de l'Aude*, 24, 1913, p. 145.

([11]) Termes utilisés par J. de Lapparent, repris par E. Roch ([15]).

([12]) GUILCHER, *Morphologie littorale*, Presses Universitaires, Paris, *fig.* 13 E, d'après BARREL, in TWENHOFEL.

([13]) La couleur étant due seulement au rapport Fe'''/Fe'' et non à la teneur globale en fer, E. N. JANOV, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1956, traduction du Bureau de Recherches géologiques et Minières, n° 1650.

([14]) DUCHAUFOUR, *Précis de Pédologie*, Masson, Paris, chap. IX, Sols ferralitiques, et citation de KUBIENA, p. 315.

([15]) E. ROCH, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 315.

([16]) LEVORSEN, *Geology of Petroleum*, San Francisco, 1954, 1 volume.

([17]) ERHART, Masson, Paris, 1956, 1 volume.

([18]) Des mouvements intravitrolliens sont connus depuis longtemps en Provence, et viennent d'être signalés à Montpellier (PROUST et MATTAUER, *Rev. Géogr. phys. et Géol. dynam.*, 1963).

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Préparation à l'Agrégation des Sciences Naturelles.)

PALÉONTOLOGIE. — *Paléoécologie stratigraphique des Gastéropodes de certains faluns miocènes aquitains.* Note (*) de Mlle **Jeanine Larroudé** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude paléoécologique des Gastéropodes fossiles en provenance des gisements classiques du Miocène inférieur aquitain donne une argumentation nouvelle en faveur de l'interprétation comme faciès de l'Aquitanien et du Burdigalien.

Les recherches classiques effectuées sur les affleurements miocènes de Saucats et La Brède, par les anciens auteurs, avaient abouti à la division des dépôts en un certain nombre de couches superposées pour l'ensemble desquelles Mayer-Eymar en 1858 avait été amené à créer à l'origine l'étage Aquitanien dont Deperet, en 1892, avait séparé les niveaux supérieurs pour en faire un nouvel étage : le Burdigalien.

Des études plus récentes portant principalement sur les matériaux fournis par des forages, ont eu pour résultat essentiel, grâce à l'examen comparé des faunes de Foraminifères, Ostracodes, Mollusques et Bryozoaires [(1), (2), (3)] d'attribuer à ces subdivisions stratigraphiques anciennes une seule valeur de faciès.

Il paraissait cependant indispensable de revoir le matériel même qui avait été utilisé par les anciens auteurs pour dater les terrains. La précieuse collection malacologique de Degrange-Touzin (4), recueillie et classée en tenant compte de la succession des huit niveaux clairement définis par Tournouër (5), en fournit heureusement la possibilité, car les affleurements ayant presque totalement disparu, aucune autre étude n'aurait pu être effectuée sur le terrain, avec certitude.

Les nouvelles observations, récemment réalisées, portent uniquement sur les Gastéropodes et chaque famille, considérée sous l'angle des caractères typiques et essentiels, a pu être ainsi replacée dans son contexte sédimentologique tel qu'il avait été observé pour la première fois par les géologues aquitains et plus particulièrement Tournouër. C'est donc pratiquement le matériel originel qui a été utilisé.

D'une manière générale, la faune beaucoup moins abondante à La Brède qu'à Saucats, paraît avoir une distribution assez différente. L'influence du « paléo-milieu » joue un rôle indiscutable dans la répartition verticale des formes. Par exemple, on assiste à une baisse très marquée du nombre des espèces dans les couches argileuses de Bernachon (6) (I) et de la route du Son (IV *bis*) et à une augmentation très nette et brutale dans le niveau sableux du Peloua (VI). Par ailleurs, chaque gisement, pris séparément, révèle des caractères particuliers. A l'explosion faunistique observée à Saucats, dans les couches caractéristiques du « Burdigalien », correspond à La Brède une continuité frappante entre les formes aquitaniennes et burdigaliennes.

Examinons quelques-uns des caractères morphologiques les plus importants :

La taille subit d'amples modifications. Les Turritelles par exemple rencontrées à l'Aquitanien sont toujours plus petites que celles du Burdigalien. De façon générale, les individus situés à la base de l'Aquitanien ont une taille réduite, puis croissent à peu près régulièrement pour atteindre un maximum dans les niveaux inférieurs et moyens du Burdigalien (Peloua, Lagus). Enfin, les échantillons recueillis dans les couches du Burdigalien supérieur ont à nouveau une taille sensiblement identique à celle des individus des couches inférieures (Aquitanien).

L'angle de la spire que d'aucuns estiment devoir être constant pour une espèce donnée, paraît en fait variable chez les différentes formes considérées. Pour certaines familles, des variations de cet angle se manifestent dans des couches bien particulières. Chez les Cerithidæ, par exemple, l'angle à peu près constant dans les couches marines subit de nombreuses modifications dans les niveaux saumâtres. Les Ringicules manifestent une augmentation de 5 à 10° dans le falun bleu de Lagus (VII), par rapport à tous les autres niveaux.

Quant à l'épaisseur du test, qui, malgré son peu d'importance dans une détermination spécifique a été utilisée à l'appui de séparation d'espèces (Cosmann et Peyrot), il apparaît que les modifications qu'elle présente dépendent du paléomilieu mais rentrent dans le cadre général des fluctuations subies par la presque totalité de la faune. C'est ainsi que les formes rencontrées dans les niveaux marins de l'Aquitanien supérieur et du Burdigalien inférieur sont épaissies alors que dans le falun « bleu » glauconieux de Lagus (VII), il y a amincissement prononcé de presque tous les tests.

L'ornementation, caractère éminemment variable, est dans l'ensemble peu visible ou peu accentuée à la base de l'Aquitanien; elle se développe dans la partie moyenne et supérieure de cette période, pour atteindre un maximum d'importance au Burdigalien inférieur. Dans les couches moyennes, les caractères s'estompent et dans les niveaux supérieurs, l'ornementation redevient semblable à ce qu'elle était à la base de l'Aquitanien.

Il n'y a pas évolution tangible mais adaptation directe à des conditions variables de milieu, entre la base de l'Aquitanien et le sommet du Burdigalien; la matérialisation paléontologique de deux temps au sein du Miocène inférieur paraît difficile sinon impossible à réaliser sur la base de ces caractères.

Quant à l'ouverture, elle varie peu dans sa forme. Il faut cependant noter une tendance générale à l'élargissement dans le niveau du Peloua (VI), chez les Cônes par exemple et un rétrécissement prononcé de l'ouverture de certains Tectibranches, dans celui de Lagus (VII). Puis le péristome

retrouve dans la couche supérieure, la même allure que dans les niveaux inférieurs.

Notons enfin que de tous les caractères spécifiques, il semble que ce soient les stries d'accroissement qui subissent le moins de modifications, en dehors d'un tracé plus ou moins fortement marqué.

Il apparaît ainsi que beaucoup de caractères morphologiques considérés comme ayant une valeur spécifique et utilisés comme tels, ne sont pas parfaitement stables. De ce fait, il n'est pas possible de séparer des espèces sur de tels critères comme l'avaient fait Cosmann et Peyrot dans le but de définir, *a posteriori*, les espèces caractéristiques des deux « étages » Aquitanien et Burdigalien.

Il n'est pas possible d'établir des différences basées uniquement sur « une plus ou moins grande taille, un angle apical plus ou moins ouvert, ou encore une ornementation plus ou moins accusée » comme c'est le cas par exemple pour la majorité des Cônes, certaines Turritelles, Cancellaires, Clavatules, Bulles, etc.

D'après le matériel originel, considéré suivant les données vues précédemment et en replaçant les formes dans leur cadre paléogéographique, aucun arrêt important n'apparaît dans l'ensemble faunistique. Seul le reflet d'une grande diversité dans les conditions d'habitat se manifeste clairement. En cela les résultats nouveaux rejoignent l'hypothèse initiale de Mayer-Eymar et l'opinion que Tournouër avait nettement énoncée, il y a de cela 100 ans.

Si l'on essaie de suivre minutieusement les modifications subies par la faune de Gastéropodes, du début de l'« Aquitanien » à la fin du « Burdigalien », on reconnaît dans les niveaux supérieurs les mêmes phénomènes d'ensemble et les mêmes caractères particuliers que dans les couches de base. Il ressort de toutes ces observations que les « espèces » dites les unes aquitaniennes, les autres burdigaliennes, ne sont pas de véritables espèces et ne peuvent donc pas caractériser des étages.

L'observation de la macrofaune de Gastéropodes confirme ainsi les conclusions résultant de l'étude des microfossiles et permet d'affirmer qu'Aquitanien et Burdigalien ne constituent pas deux étages différents mais correspondent seulement à deux faciès d'un seul et même étage.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) M. VIGNEAUX, A. MAGNE, M. VEILLON et J. MOYES, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 818.

(2) M. CARALP, CH. JULIUS et M. VIGNEAUX, Verhanlungen des Comité du Néogène méditerranéen. Mitteilungen der Geol. *Gesellschaft in Wien*, n° 52, Wien, 1960, p. 49-66.

(3) M. CARALP, CH. JULIUS, J. MOYES et M. VIGNEAUX, *IIe Colloque du Néogène méditerranéen*, Sabadell-Madrid, septembre 1961 (sous presse).

(4) Muséum d'Histoire naturelle de Bordeaux.

(5) R. TOURNOUËR, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2e série, 19, 1882, p. 1035-1087.

(6) Les chiffres placés à la suite des noms d'affleurements correspondent à la numérotation des couches définies par Tournouër.

(*Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Découverte d'outils préhistoriques, d'âge villafranchien, dans la grotte du Vallonnet (Roquebrune-Cap-Martin, Alpes-Maritimes).* Note (*) de MM. **Henri de Lumley**, **Sylvain Gagnière** et **René Pascal**, présentée par M. Jean Piveteau.

La grotte du Vallonnet, située à 106 m d'altitude absolue, s'ouvre, vers le Nord, dans un petit massif de calcaire Sénonien-Turonien qui émerge du poudingue miocène de Roquebrune. Elle est constituée par un étroit couloir de 5 m de long, orienté selon l'axe d'une diaclase, qui se termine dans une salle.

Les parois et le sol de cette grotte ont été battus par la mer transgressive calabrienne qui a profondément sculpté le rocher et des concrétions stalagmitiques antérieures formées pendant la régression post-pliocène : perforations de lithodomes, trous d'oursins et de cliones. Le ressac a creusé dans le calcaire crétacé de profondes rigoles dirigées vers la sortie et séparées par des lames rocheuses parallèles et orientées selon l'axe de la grotte. Des fragments de plancher stalagmitique, roulés et perforés par des organismes marins, ont été projetés dans des alvéoles creusées dans le sol rocheux de la caverne.

Aucune plage fossile n'a pu être retrouvée sur le radier de cette grotte balayée par la mer, mais des sables marins calcaires, riches en foraminifères, sont conservés au fond des anfractuosités du rocher. La faune marine, déterminée par P. Mars, abondante, est littorale. Plaquées contre les parois deux espèces d'huitres ont été retrouvées : *Gryphæa virleti* Desh. qui vécut depuis le Miocène jusqu'au Calabrien; *Gryphæa cucullata* qui apparut en Méditerranée au début du Quaternaire et qui vit encore actuellement dans les mers tropicales. Des formes de passage entre les deux espèces y étaient également associées. Trois espèces de patelles ont aussi été trouvées : *Patella cærulea*, *Patella lusitanica* et *Patella ferruginea.* Cette dernière, ici de petite taille d'après P. Mars, était depuis les travaux de Gignoux considérée comme caractéristique du Tyrrhénien; elle existait en réalité dès le Calabrien.

Reposant directement sur le rocher de la grotte, trois ensembles de couches C, B II et B I, surmontés par trois sols d'altération, correspondent à trois phases du Villafranchien supérieur post-calabrien.

La présence de pierres gélives et de galets éclatés par le gel, dans les couches B II et B I, permet de penser qu'au moins une partie du Villafranchien supérieur a été froid.

Postérieurement au dépôt des couches villafranchiennes, un violent ravinement a arraché le remplissage du couloir et de la région antérieure de la première salle. Une profonde rigole, dirigée vers l'entrée, a été creusée en surface du remplissage encore en place. Elle est comblée par une argile

rouge colluviée (couche A) qui a également été retrouvée, dans le couloir, sur le sol de la grotte et qui contient des ossements arrachés aux couches Villafranchiennes sous-jacentes.

Un plancher stalagmitique a enfin colmaté l'entrée de la salle et a ainsi protégé, des érosions postérieures, ce qui restait du remplissage.

La faune des niveaux villafranchiens extrêmement riche comprend : *Elephas meridionalis*, *Rhinoceros etruscus*, *Equus* cf. *stenonis*, *Hippopotamus* sp., *Sus scrofa*, *Crocuta perrieri*, *Acinonyx pardinensis*, *Felis leo*, *Ursus* cf. *arctos*, *Phoca monachus*, *Cervus philisi*, *Euctenoceros senezensis*, *Leptobos etruscus*, *Bos* cf. *primigenius*, *Nemorhædus philisi*, *Hystrix refossa*, *Macacus*, *Testudo* sp.

C'est dans les niveaux B II et B I que nous avons découvert les plus anciens outils paléolithiques actuellement connus en Europe : un silex incontestablement taillé (couche Bj, zone D 7) qui pourrait être l'éclat de taille d'une boule polyédrique, un galet présentant un large enlèvement en bout, un outil sur galet de type « rostro-caréné » et un os vraisemblablement taillé.

(*) Séance du 6 mai 1963.

GÉODYNAMIQUE. — *Sur un facteur possible de l'orogenèse.*
Note (*) de M. **André Rivière**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les jaillissements solides, liquides, gazeux qui, à la faveur des phénomènes éruptifs ou hydrothermaux franchissent la surface externe de la lithosphère correspondent à une diminution du volume interne entraînant, par suite de l'action de la pesanteur, une déformation de la croûte terrestre.

La vieille théorie de la contraction [1] considérait les phénomènes orogéniques comme une conséquence d'une diminution de volume des parties sous-crustales du globe terrestre. Cette diminution de volume était supposée résulter du refroidissement des parties internes de la planète. Or il a été établi depuis longtemps que, compte tenu de la libération d'énergie gravifique qui résulterait de toute contraction, la conductibilité et le rayonnement terrestre sont si faibles que le refroidissement serait infiniment lent et les effets de la contraction négligeables. Au surplus la présence d'éléments radioactifs naturels dans les couches superficielles de l'écorce terrestre conduit même à douter qu'il y ait eu un refroidissement quelconque, si minime fût-il. Aussi, tout au moins en Europe, la théorie de la contraction est-elle abandonnée depuis longtemps, au profit d'autres théories dont il ne sera pas discuté ici.

Le problème semble pouvoir être repensé. Considérons à un moment quelconque de l'histoire géologique de la Terre, la surface de la lithosphère, surface que nous assimilerons à une sorte de pellicule virtuelle englobant les matériaux de la lithosphère à l'instant considéré.

A tout moment, à partir de l'instant origine, cette surface virtuelle est franchie par des matériaux de toute nature, laves, projections, vapeurs, gaz, à la faveur des phénomènes volcaniques et hydrothermaux. Ces matériaux passent ainsi de l'intérieur à l'extérieur de la pellicule limite et le volume enclos par elle diminue (les sédiments et les dépôts de toute nature qui s'effectuent au-dessus d'elle devant être considérés comme demeurant extérieurs). Dans ces conditions et en raison des forces de pesanteur qui s'exercent sur les éléments constitutifs de l'écorce terrestre, il y aura nécessairement déformation de la couche-limite et par suite de la croûte qui sera le théâtre de phénomènes orogéniques.

Sous la seule réserve que les phénomènes invoqués aient une ampleur suffisante, on voit ainsi réapparaître, sous une forme nouvelle et avec un caractère de quasi nécessité géométrique, la théorie de la contraction interne. Les échanges de vue que j'ai eu avec M. André de Cailleux et les renseignements qu'il m'a communiqués [dont les plus importants se retrouvent dans un Ouvrage de M. Jean Goguel [2]] donnent à penser que si les émissions de laves, projections diverses, cendres, peuvent être considérées comme représentant en moyenne un volume de 1 à 2 km^3

par an, la masse totale des venues fumerolliennes et hydrothermales correspondrait, pour le même laps de temps à un volume d'eau beaucoup plus considérable, de l'ordre de plus de 16 km^3. Une assez grosse incertitude règne sur cette valeur du fait qu'il convient d'en retrancher la masse des eaux superficielles reprises par les montées hydrothermales (mais non l'eau libérée par le métamorphisme profond).

De toute manière, il ne semble pas exagéré d'admettre que le volume total à prendre en considération puisse atteindre une moyenne annuelle de plusieurs kilomètres cubes qui semble bien être du même ordre de grandeur que celle qui correspond à l'action de l'érosion et, sans doute aussi, aux effets inverses de l'orogenèse. Il est d'ailleurs bien évident que l'intensité de ces phénomènes a certainement varié d'une manière considérable au cours des temps géologiques et passé par des périodes de paroxysmes.

Sans qu'elles puissent entraîner une décisive certitude, ces estimations paraissent donc favorables à la nouvelle hypothèse, qui n'exclut d'ailleurs pas les effets résultant des réajustements isostatiques. On peut aussi invoquer le fait que dans certains orogènes, la proportion relative des matériaux d'origine volcanique est très élevée. C'est, en particulier le cas de l'Elbourz central (Iran) dont l'étude avait fait le sujet de ma thèse de Doctorat (3).

Nous remarquerons enfin que dans cette nouvelle théorie, l'énergie des phénomènes orogéniques apparaît en définitive comme liée à des transferts d'énergie thermique de l'intérieur vers l'extérieur du globe, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer un refroidissement interne. On notera aussi que du fait des subsidences géosynclinales, il peut y avoir en quelque sorte recyclage des matériaux d'origine superficielle que le métamorphisme géosynclinal réintroduit dans le circuit thermique.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) ÉLIE DE BEAUMONT, *Notice sur les systèmes de montagnes*, Paris, 1852, p. 1330.

(2) J. GOGUEL, *Introduction à l'étude mécanique des déformations de l'écorce terrestre*, *Mémoires de la Carte géologique de France*, 1948, p. 82.

(3) A. RIVIÈRE, *Rev. Géogr. phys. et dyn.*, 7, fasc. 1 et 2, Paris, 1934.

(Laboratoire de sédimentologie, Orsay.)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur la diffusion à basse altitude des masses d'air continentales et océaniques dans chaque hémisphère.* Note (*) de

MM. **Gérard Lambert** et **Georges Polian**, présentée par M. Francis Perrin.

La concentration du radon au-dessus des océans est, dans chaque hémisphère, proportionnelle à la surface des terres émergées. Ceci résulte de l'existence de la barrière équatoriale entre les troposphères Nord et Sud et de l'égalité des temps moyens d'homogénéisation entre les masses d'air continentales et maritimes, dans les deux hémisphères.

1. Dans une Note précédente [1], nous avons démontré l'existence à l'équateur d'une barrière interdisant les transferts à basse altitude entre les troposphères de l'hémisphère Nord et de l'hémisphère Sud. L'effet de cette barrière doit se faire particulièrement sentir sur la diffusion du radon, gaz radioactif naturel qui se dégage en permanence du sol, et dont la période de 3, 8 jours interdit la diffusion par un processus lent. Sa concentration dans l'atmosphère peut être approximativement mesurée par l'intermédiaire de ses descendants radioactifs qui sont solides, de la même façon que les aérosols radioactifs artificiels précédemment mentionnés [1].

2. Si l'on admet que la présence du radon au-dessus des océans est uniquement le résultat de sa diffusion depuis les continents, ce qui a été démontré par l'étude de l'équilibre radioactif entre le radon et ses descendants [2], l'hémisphère Nord comportant une proportion beaucoup plus élevée de terres émergées que l'hémisphère Sud, la concentration du radon doit être plus élevée au-dessus des océans de l'hémisphère Nord. Ceci peut être vérifié grâce aux mesures que nous avons effectuées de 1959 à 1962 en différents points de l'océan Atlantique Nord, à bord des frégates météorologiques [3], ainsi qu'en Terre Adélie et aux îles Kerguelen, considérées elles-mêmes comme non émettrices de radon [4]. Les résultats, résumés au tableau I, sont conformes aux rares valeurs numériques

Tableau I.

	Concentration du radon (pCi/m³).			
Lieu de prélèvement et latitude.	Moyenne mensuelle minimale.	Moyenne mensuelle maximale.	Valeur maximale enregistrée.	Moyenne.
Atlantique Point A (62° Nord)	3	10	22 (le 2 avril 1962)	5,9
Atlantique Point J (52°30′ Nord)	1	15	37 (le 28 fév. 1962)	6,1
Atlantique Point K (45° Nord)	1,4	20,9	280 (le 29 nov. 1961)	6,3
Iles Kerguelen (49°21′ Sud)	1,5	2,8	9 (le 26 août 1961)	2
Terre Adélie (65°30′ Sud)	0,2	1,7	3,7 (le 10 déc. 1960)	0,8

publiées notamment par Lockhart ([5]) et Picciotto ([6]) qui ont trouvé environ 1 pCi/m^3 dans l'Antarctique, et par Skorka ([7]) qui a trouvé 2 pCi/m^3 dans l'Océan indien.

On peut donc admettre que la concentration moyenne du radon est de 6 pCi/m^3 environ au-dessus des océans de l'hémisphère Nord, et seulement 2 pCi/m^3 environ, dans l'hémisphère Sud. La superficie des terres émergées est respectivement de 90 et 35 millions de kilomètres carrés dans ces deux hémisphères (en comptant pour « océaniques » les zones de latitude supérieure à 65°, qui sont généralement glacées, et n'émettent donc pas de radon). On voit que le rapport de ces superficies est approximativement le même que celui des concentrations en radon de l'air océanique.

3. Il est remarquable que les concentrations observées au-dessus de l'océan soient de 15 à 50 fois plus petites que les concentrations usuelles au-dessus des continents, qui sont de l'ordre de 100 pCi/m^3 ([8]). Cette différence peut être expliquée, si le temps τ nécessaire au radon pour diffuser depuis les continents est suffisant pour qu'une partie importante du radon se soit désintégrée. Dans un hémisphère, on doit avoir

$$S_1 q_0 e^{-\lambda\tau} = S_1 q_1 + S_2 q_2,$$

où S_1 et S_2 sont respectivement les superficies des terres émergées et des océans; q_1 et q_2, les concentrations en radon; q_0, la concentration qu'on aurait au-dessus des continents en absence de diffusion vers l'océan. Cette valeur est inconnue, mais on peut la lier au taux superficiel de dégagement du radon, $\Phi = 35.10^3$ pCi/m^2.jour ([8]) et la hauteur équivalente de l'atmosphère contenant une concentration homogène de radon, h, que nous supposerons égale à 100 m :

$$q_0 = \frac{\Phi}{\lambda h}.$$

On trouve alors

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \operatorname{Log}_e \frac{\dfrac{\Phi}{\lambda h}}{q_1 + \dfrac{S_2}{S_1} q_2},$$

ce qui donne pour l'hémisphère Nord : $\tau_N = 4,8$ jours et pour l'hémisphère Sud : $\tau_S = 4,6$ jours.

Si nous remarquons qu'à l'exception de λ, tous les paramètres interviennent par l'intermédiaire d'un logarithme, on peut penser que cette valeur de 5 jours environ est certainement très voisine de la durée moyenne nécessaire à l'homogénéisation des masses d'air continentales et maritimes, compte tenu de la dispersion des continents à la surface d'un hémisphère.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) J. LABEYRIE et G. LAMBERT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2664.
(2) J. FONTAN, D. BLANC, A. BOUVILLE et G. LAMBERT, *La Météorologie*, 1963 (sous presse).
(3) G. LAMBERT (sous presse).
(4) G. LAMBERT et G. POLIAN, *Revue du Comité National Français pour la Recherche Antarctique*, 1963 (sous presse).
(5) L. B. LOCKHART, *Science*, 128, nº 3332, 1958, p. 1139.
(6) E. PICCIOTTO, *Nuovo Cimento*, 10, nº 1, 1958, p. 190-191.
(7) S. SKORKA, *Atomkern Energie*, 5, nº 3, 1958.
(8) J. SERVANT et O. TANAEVSKY, *Ann. Géophys.*, 17, nº 4, 1961, p. 405.

(*Service d'Électronique physique, C. E. N., Saclay* et *Terres Australes et Antarctiques françaises.*)

BOTANIQUE. — *Trachéogenèse dans les phylles de* Centaurium umbellatum *Pers.* (*Gentianacées*). Note (*) de Mme **Nicole Vaudois**, présentée par M. Roger Heim.

L'édification du xylème des premières phylles de *Centaurium umbellatum* Pers. a pu être suivie, *in situ*; elle relève d'un processus nodal simple. Au début, la première unité morphologique, seule, acquiert un appareil conducteur continu, par différenciation nodale; la seconde ne présente alors que les trachéides du limbe cotylédonaire, la branche nodifuge basipète attend.

Dans une Note précédente [1], J. C. Roland et J. Pujol ont suivi la différenciation vasculaire, par étapes nodales, dans l'hypocotyle de *Phaseolus vulgaris* L. Ces plantules ayant un développement rapide (espèces à grosses graines, intensément soumises à l'accélération basifuge) présentent une structure complexe, répondant à un type original. La plantule de *Centaurium umbellatum* Pers. s'est révélée éminemment favorable, pour une étude *in situ*, de l'édification des cordons vasculaires : les très nombreuses graines ovoïdes sont petites (200 à 330 μ) (*fig.* 1). L'embryon mature est peu développé [2]; à la germination, l'évolution vasculaire est lente, commence tardivement et se prête à une étude précise.

En boîte de Pétri, sur milieu de Knop gélosé, la radicule perce le tégument sept jours environ après le semis. A partir de ce moment les plantules sont fixées toutes les 12 h et traitées au chlorallactophénol d'Amman.

Premières récoltes. — Les plantules ont 12 h. Celle qui fournit la figure 1 est extrêmement petite; la partie apicale de l'hypocotyle et les

Explication des figures.

Fig. 1. — Plantule de *Centaurium umbellatum* de 12 h. Cotylédons maintenus par le tégument : aucune vascularisation.

Fig. 2. — Plantule de 24 h, premier point de lignification : N_0 à l'aisselle du cotylédon A. Vascularisation progressive des premières unités A et B :

Fig. 3. — Plantule de 36 h.

Fig. 4. — Plantule de 48 h.

Fig. 5. — Autre plantule de 48 h.

Fig. 6. — Plantule de 19 jours.

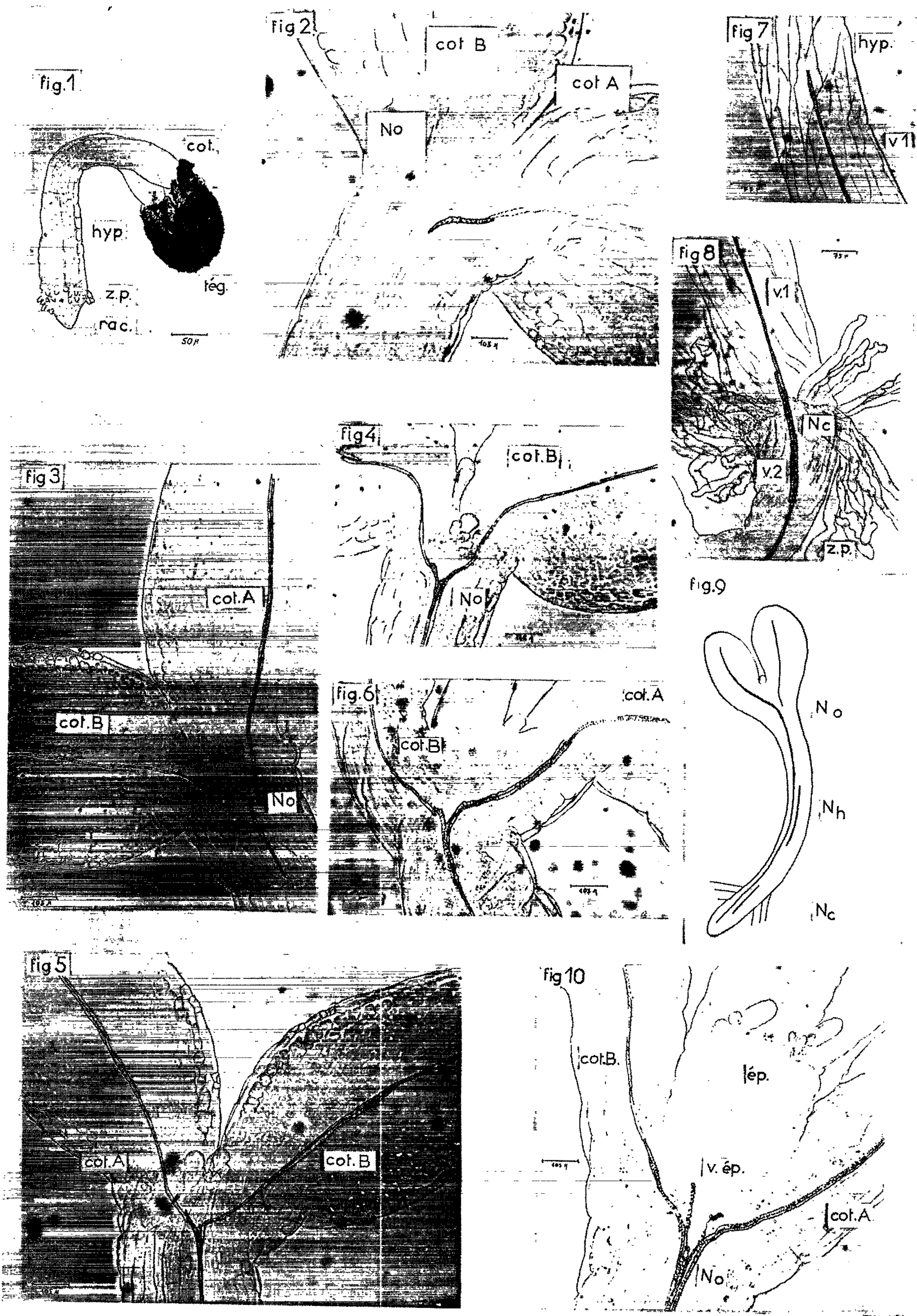
Fig. 7. — Plantule de 48 h, région hypocotylaire : partie apicale de la branche nodifuge venue de N_c dans A.

Fig. 8. — Plantule de 48 h (celle des figures 5 et 7), région du collet : parties nodifuges de part et d'autre de N_c, de la file continue de trachéides V_1 et amorce de ce qui sera V_2.

Fig. 9. — Schéma d'une plantule de 7 jours : files vasculaires, continue pour A, discontinue pour B.

Fig. 10. — Plantule de 23 jours région N_0.

cot. A, cotylédon A; cot. B, cotylédon B; hyp., hypocotyle. N_0, nœud primordial cotylédonaire; N_h, nœud mésohypocotylaire; N_c, futur point fixe absolu (collet morphologique); rac., racine; tég., tégument; v. ép., trachéides induites par l'épicotyle; z. p., zone pilifère.


fig.1
cot.
hyp.
z.p.
rac.
teg.
50 μ
fig 2
cot B
cot A
No
fig 7
hyp.
v1
fig 8
v.1
Nc
v.2
z.p.
fig 3
cot.A
cot.B
No
fig 4
cot.B
No
fig.6
cot.A
cot.B
fig.9
No
Nh
Nc
fig 5
cot.A
cot.B
fig 10
cot.B.
ép.
v. ép.
cot.A
No

deux cotylédons sont encore prisonniers du tégument; ceux-ci, non chlorophylliens, serrés l'un contre l'autre, mesurent 330 μ et l'axe hypocotyle-radicule 1,232 mm. Rien ne permet de situer avec certitude le collet morphologique; la zone méristématique de la radicule est très courte; au-dessus, l'axe se renfle au niveau d'une touffe de poils absorbants.

A ce stade, aucune vascularisation n'est effective; on ne localise les futures premières trachéides, à l'état prédifférencié, que par leur forme et leur position. Les cellules correspondantes sont encore dépourvues de membranes secondaires.

Apparition des premières trachées. — La figure 2 présente une plantule de 24 h. L'axe hypocotyle-radicule atteint 1,595 mm; chaque cotylédon a 440 μ de long. L'un d'eux s'avère être le premier : A, que les difficultés techniques de clichage nous contraignent à placer à droite. Il montre, au sommet de l'hypocotyle, une trachéide rayée de 30 μ de long, à partir de laquelle monte, vers le limbe, une autre trachéide de 30 μ, suivie d'une troisième, celle-ci prédifférenciée seulement, mais de 80 μ : branche nodifuge basifuge seule. Quant au cotylédon B, la lumière polarisée y laisse pressentir, dans le procambium, une fine ligne de trachéides encore en prédifférenciation.

La figure 3 montre la même région dans une plantule de 36 h : depuis le point initial, la branche basifuge limbaire de A atteint 440 μ; en outre, la branche basipète existe, elle atteint 110 μ et descend dans l'hypocotyle. Dans le cotylédon B, une file de trachéides s'est constituée à partir de N_0, au sommet de l'hypocotyle, comme le faisait celle de A sur la figure 2.

L'affirmation de F. Pellissier [3] selon laquelle la différenciation nodifuge en aval du nœud précède son homologue en amont serait-elle en défaut ? Le désaccord apparent provient de l'extrême lenteur avec laquelle s'établissent les trachéides; il n'est que momentané. Dès que la différenciation nodifuge basipète se réalise, elle est si rapide que la branche aval dépasse en longueur et en ampleur la branche amont. L'observation de F. Pellissier reprend toute sa valeur.

Les figures 4, 5 et 6 témoignent de la généralité du processus; elles sont empruntées à trois plantules distinctes, ayant, les deux premières 48 h, la troisième 19 jours. A ces stades, les différenciations nodifuges basipètes hypocotylaires commencent pour B. Une file unique, dans les deux limbes, permet d'observer les raccords chevauchants des éléments qui se sont aboutés pour la constituer. En 6, le cotylédon A a déjà deux files de trachéides juxtaposées à la base de son limbe.

Nous concluons déjà que le décalage ontogénique signalé par Bouvrain [4] entre les deux cotylédons, est considérable; que d'autre part, le point sous-cotylédonaire où s'édifie la première trachée est le point nodal hypocotylaire supérieur N_0 [1] départ de la différenciation bidirectionnelle.

La plantule de 48 h apporte davantage; un second point nodal N_c (N_3 du *Phaseolus*), est constitué vers la base de l'hypocotyle, dans la région du collet. A partir de la coiffe, une région méristématique sans vascularisation s'observe sur 165 μ; puis on voit, soit une seule file de trachéides de 805 μ de long (*fig.* 7), soit, localement, vers le milieu de la file, une seconde série d'éléments vasculaires qui la double (*fig.* 8). C'est ainsi que se caractérise la région du *futur point fixe absolu* (4). Au-dessus, la branche nodifuge basifuge de N_c ne se repère qu'au microscope polarisant, sous l'aspect d'un filet de plus en plus mince, de plus en plus clair, qui aboutit, vers le milieu de l'hypocotyle, à un espace internodal long de 330 μ, après quoi on trouve l'extrémité inférieure de la branche venue de N_0. Plus tard, une jonction s'opère entre la file nodifuge basipète de N_0 et la file nodifuge basifuge de N_c; dès lors, une file vasculaire continue traverse toute la plantule (file de gauche sur la figure 9). *C'est donc à partir de deux points nodaux seulement*, situés chacun à une extrémité de l'hypocotyle, *que s'édifie la trachéogenèse de la première unité morphologique* de *Centaurium umbellatum*. Au départ, le point N_c n'est pas dominant.

L'avantage fondamental de cet échantillon réside dans le fait qu'un long temps s'écoule entre la trachéogenèse de l'unité morphologique A et celle de la seconde unité B. C'est ainsi que nous observons, jusque dans les plantules de 48 h, une seule file vasculaire hypocotylaire, comme si l'unité morphologique A était monarche. Les éléments homologues de B ne sont pas différenciés. Sur les microphotographies 4, 5 et 6 on a l'impression d'une convergence entre les trachéides appartenant à chacune des unités; il n'en est rien, la superposition optique est due à l'exiguïté du cylindre central (la figure 10 témoigne du parallélisme des deux cordons); la file B, à ce moment, s'arrête au nœud primordial N_0.

Vers le dixième jour reprend la différenciation vasculaire de la seconde unité morphologique B. On assiste simultanément à la formation de la branche basifuge hypocotylaire à partir de N_0 et à l'édification de deux nouveaux foyers : celui du collet N_c, origine de la seconde file observée exceptionnellement sur la figure 8 dans une plantule plus jeune (variations individuelles), et un autre, médiohypocotylaire N_h, qui, lui, n'existait pas pour le cordon A. Ainsi, grâce à ce relais, l'établissement du système continu de trachéides sera beaucoup plus rapide pour B. Le retard pris par la vascularisation de B trouve ainsi une compensation dans l'existence d'un *relais mésohypocotylaire* (*fig.* 9).

Nous étendons aux deux phyllorhizes cotylédonaires, la subordination de développement, après un temps de latence, que Bouvrain (4) attribuait à chacun des éléments morphologiques des jeunes plantules. *Édifiée à partir de trois points nodaux, l'unité* B *nous apparaît moins primitive que l'unité* A.

La figure 10 montre, dans une plantule de 23 jours, deux trachéides trapues de 70 μ, bien lignifiées quoique spiralées, qui se joignent respecti-

vement aux branches cotylédonaires A et B, au moment où celles-ci se courbent, à la limite du cotylédon et de l'hypocotyle. Ces courtes trachéides semblent rompues, disloquées. Le développement ultérieur de la plantule prouve qu'elles sont induites par des formations épicotylées.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) J. C. ROLAND et J. PUJOL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2465.

(2) P. CRETE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1825.

(3) F. PELLISSIER, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1939 (A. Declume, édit., Lons-le-Saunier).

(4) G. BOUVRAIN, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1941 (Foulon, édit.).

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N.,
Section C, Faculté des Sciences,
12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

MYCOLOGIE. — *Obtention en culture pure de fructifications mixtes, sexuelles et asexuelles, chez le* Leptosphæria typharum (*Desm.*) *Karsten*. Note (*) de M. **Louis Lacoste**, présentée par M. Roger Heim.

Leptosphæria typharum donne en culture des périthèces et des pycnides, et en outre des fructifications mixtes, produisant à la fois des conidies et des ascospores. Ces dernières formations n'ont jusqu'à présent jamais été observées dans la nature. Le milieu sur lequel elles ont été obtenues est décrit.

Dans le cadre d'un travail sur la reproduction des Ascomycètes du genre *Leptosphæria*, j'ai isolé en culture pure le *L. typharum*. L'isolement a été réalisé à partir d'un seul asque, prélevé sur des périthèces récoltés au mois de février 1961 sur le *Typha latifolia* L. à Purpan près de Toulouse.

J. Webster (1) a déjà isolé et cultivé cette espèce sur agar à l'avoine, et a obtenu, au bout de six semaines, des pycnides isolées ou en amas, pluriloculaires, du type *Hendersonia*, qu'il a identifiées à l'espèce *Hendersonia typhæ* Oud.

J'ai repris ces cultures sur agar à l'avoine, à la concentration de 60 g de farine par litre d'eau. Cette composition m'a été personnellement communiquée par J. Webster. Dans ces conditions, j'ai obtenu également des amas stromatiques riches en pycnides. Par contre, en abaissant la concentration de la farine d'avoine à 20 g/l, il apparaît, dans un délai de trois semaines, des périthèces et des pycnides, isolés au sein d'un thalle mycélien épais, vert noir, surmonté de quelques filaments aériens blancs.

Mais, comme je l'ai indiqué dans une Note précédente (2), le meilleur milieu, pour l'étude de la fructification de cette espèce, est l'hôte lui-même, sous forme de fragments secs; ceux-ci, humectés d'eau, sont répartis en Erlenmeyer, et stérilisés à 110°C pendant 20 mn. *L. typharum*, mis en incubation à 18°C, sous un éclairement de 500 lx pendant 12 h, alternant avec 12 h d'obscurité, fournit une abondante production de périthèces, entre le 13e et le 20e jour. Simultanément apparaissent des pycnides, du type *Hendersonia*.

Il est intéressant de constater que, sur ce dernier milieu, le champignon prend un aspect très voisin de l'état naturel. Au sein d'une végétation mycélienne très grêle et peu pigmentée, à la surface et dans l'épaisseur des limbes du *Typha*, se développent des périthèces globuleux, de 100 à 160 μ de diamètre, noirs, à col saillant. Ils renferment d'assez nombreux asques bituniqués, en massue large, presque sessiles, immergés dans un tissu pseudo-paraphysoïde peu abondant.

Les ascospores, au nombre de huit par asque, caractérisées par une paroi puissante, que tous les auteurs ont remarquée, sont triseptées, avec des constrictions marquées au niveau des cloisons. La deuxième cellule à partir du haut est élargie. Les jeunes ascospores contiennent de nombreuses

gouttelettes lipidiques, et ont une pigmentation jaune d'or, qui devient brun clair à pleine maturité.

Les pycnides, également globuleuses, ont une taille très variable (90-300 μ) et une paroi noire. Les conidies, cylindriques, allongées, de couleur jaune, cloisonnées transversalement, ont de quatre à sept cellules. Droites ou souvent flexueuses, elles sont terminées à une extrémité par un appendice hyalin très caractéristique, de 4 μ de long. Leurs parois sont assez épaisses, et elles présentent une constriction au niveau de chaque cloison. Ces conidies ressemblent exactement à celles qu'avait décrites J. Wesbter, ainsi qu'à celles récoltées dans la nature sur *Typha*.

Ainsi, sur différents milieux naturels, *L. typharum*, peut prendre divers aspects culturaux : un état presque naturel sur *Typha*, fait place à une végétation et à une fructification pycnidienne à tendance stromatique lorsqu'on augmente la concentration des aliments.

Au cours d'une étude sur substrat synthétique, j'ai mis au point le milieu suivant :

Eau : 1000 ml;

Source de carbone : cellulose sous forme de papier filtre (de la firme Macherey et Nagel; n° *dd*) lavé deux fois à l'acide fluorhydrique et à l'acide chlorhydrique;

Source d'azote : KNO_3, 0,360 g;

Eléments minéraux : KH_2PO_4, 1,6 g; Ca (PO_4H_2), 2 H_2O, 0,8 g; $MgSO_4$, 7 H_2O, 0,5 g; $MnSO_4$, 7 H_2O, 0,02 g; $ZnSO_4$, 7 H_2O, 0,02 g; $CuSO_4$, 5 H_2O, 0,01 g;

Facteur de croissance : aneurine, 100 μg;

Gélose : 20 g.

Ce milieu était réparti dans des tubes à essais de 200 × 25 mm, à raison de 20 ml par tube, et stérilisé à 110°C pendant 20 mn. Le pH était réglé à 5,5 avant stérilisation.

Ayant constaté d'autre part que le coton cardé, humecté d'eau et stérilisé de la même manière que ci-dessus, constituait un excellent milieu de culture, j'ai préparé un extrait de coton cardé de la manière suivante : 50 g de coton cardé étaient mis à bouillir dans 2 l d'eau pendant 45 mn. Après filtration, le liquide recueilli était évaporé à chaud jusqu'à siccité presque complète, et repris ensuite dans 100 ml d'eau.

Les cultures effectuées sur le milieu synthétique précédemment défini, seul ou additionné de 50 ml d'extrait de coton cardé par litre, étaient mises en incubation dans les mêmes conditions physiques que sur milieu naturel.

Au 17e jour, et cela dans plusieurs séries successives de cultures, nous avons constaté la présence simultanée de périthèces et de pycnides, et en outre de fructifications mixtes, ayant à la fois les caractères d'une pycnide et ceux d'un périthèce.

Ces dernières formations étaient plus nombreuses sur le milieu contenant de l'extrait de coton.

A l'observation macroscopique, ces conceptacles se distinguent par leur grande taille (160 à 300 μ) au sein d'un mycélium gris vert, formant une trame très lâche, aérienne ou légèrement immergée dans la cellulose et la gélose. Le prélèvement d'une seule de ces fructifications et son écrasement entre lame et lamelle, sous le microscope, permettent d'observer la libération simultanée de nombreuses conidies du type *Hendersonia* et d'un bouquet d'asques contenant des ascopores normales.

Ainsi, sur un milieu synthétique, permettant l'obtention de fructifications en tous points comparables à celles observées dans la nature, apparaissent en outre des fructifications du type mixte. L'apport des substances contenues dans l'extrait de coton cardé favoriserait ce phénomène, qui serait lié à des facteurs nutritionnels.

Ces formations très curieuses n'ont jamais été observées à ce jour dans la nature. Sans doute faut-il penser que les conditions réalisées dans les milieux artificiels décrits ci-dessus agissent en permettant la manifestation de potentialités, qui, dans les conditions naturelles, demeurent virtuelles. Aussi nous proposons-nous d'étudier le déterminisme physioloqigue de ces fructifications mixtes, à la fois sexuelles et asexuelles, qui semblent, en outre, présenter un grand intérêt cytologique et évolutif.

(*) Séance du 29 avril 1963.
(1) J. WEBSTER, *Trans. Brit. Mycol. Soc.*, 38, 1955, p. 405-408.
(2) L. LACOSTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2668.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

MYCOLOGIE. — *Sur les fructifications mixtes, à la fois pycnidiennes et périthéciales, du* Leptosphæria typharum *(Desm.) Karsten.* Note (*) de Mme **Agnès Parguey-Leduc**, présentée par M. Roger Heim.

Sur milieu synthétique additionné d'extrait de coton cardé, M. L. Lacoste (*voir* la Note précédente) [1] a réussi à obtenir simultanément les périthèces et les pycnides du *Leptosphæria typharum* (Desm.) Karsten, et en outre des conceptacles mixtes qui, écrasés entre lame et lamelle, laissaient échapper à la fois des pycnidiospores et des asques.

Cet auteur nous ayant fait part de ces résultats, il nous a semblé intéressant d'étudier comparativement, sur des coupes à la paraffine, les trois sortes de fructifications ainsi obtenues dans ses cultures. Nos coupes nous ont permis les observations suivantes :

1° Les *pycnides* (*fig.* 1) sont limitées par une paroi formée de deux ou trois couches de cellules brunes. En coupe, on distingue deux parties superposées, séparées extérieurement par une légère constriction circulaire. Dans la partie inférieure, la cavité pycnidienne est tapissée intérieurement par des filaments conidiogènes porteurs de conidies brunes (pycnidiospores), phragmiées (quatre à sept cellules), appartenant à l'espèce *Hendersonia typhæ*, Oud. Dans la partie supérieure, moins volumineuse, et en forme de dôme, pendent de fins filaments, rappelant grossièrement les pseudoparaphyses des périthèces des Pyrénomycètes Ascoloculaires.

2° *Les périthèces* (*fig.* 2) sont entourés par une paroi, constituée par plusieurs couches de cellules, à membrane épaisse et sombre. Contrairement aux pycnides, dont le col est rarement différencié, leur ostiole est porté par un long col, garni intérieurement de périphyses. Le fond de la cavité périthéciale est occupé par le ménisque sous-hyménial, sur lequel repose le tissu ascogène. Celui-ci produit les asques, qui sont cylindriques et contiennent à maturité huit ascospores phragmiées, quadricellulaires et brunes. Entre les asques s'observent des pseudo-paraphyses : nous avons pu vérifier que, selon la règle, elles sont engendrées par une cloche sus-hyméniale (disparue au stade adulte, représenté par la figure 2), et qu'ensuite elles s'en sont séparées, après que leur extrémité pendante se fût fixée au ménisque sous-hyménial.

3° *Les conceptacles mixtes*, à la fois pycnidiens et périthéciaux (*fig.* 3), laissent échapper, lorsqu'on les écrase, à la fois des spores du type *Hendersonia* et des asques à tous stades de développement. Ces conceptacles sont formés, comme les pycnides, de deux parties superposées, séparées extérieurement par une légère constriction. Leur paroi est généralement très épaisse et sombre, les cellules qui la composent n'étant pratiquement plus distinctes. Leur cavité est subdivisée par un diaphragme horizontal,

mince et évanescent, en deux parties superposées, correspondant à celles distinguées extérieurement.

La cavité inférieure est pycnidienne : elle est tapissée de filaments conidiogènes et de conidies. La cavité supérieure est au contraire périthéciale. Le diaphragme qui la sépare de la cavité inférieure lui sert de ménisque sous-hyménial. Il porte une petite masse de filaments sporophytiques, garnie d'asques qui, peu nombreux, se dressent entre des

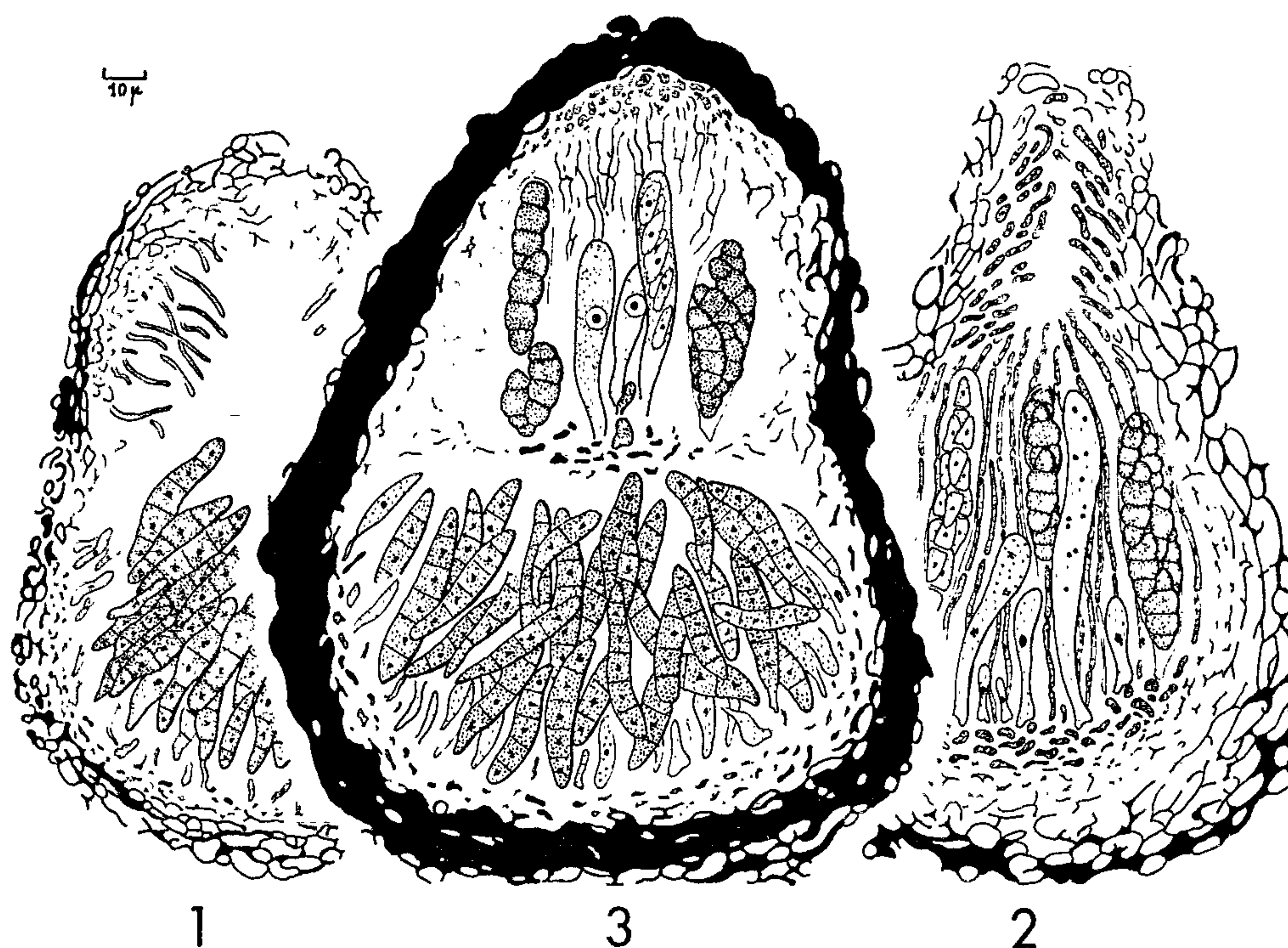


Fig. 1 à 3. — *Leptosphæria typharum* (Desm.) Karsten.
1, pycnide; 2, périthèce; 3, conceptacle mixte.

pseudo-paraphyses, suspendues à une petite cloche sus-hyméniale assez nette. Cette cloche, d'aspect méristématique, n'engendre généralement pas un appareil ostiolaire. Les pseudo-paraphyses ne se développent qu'incomplètement.

Ainsi, dans une *même* locule, peuvent être observées *simultanément* les formes de reproductions *asexuelle* (conidienne) et *sexuelle* (à ascospores) du *Leptosphæria typharum*.

La comparaison de cette espèce avec l'espèce courante *Leptosphæria acuta* (Moug. et Nestl.) Karsten, des tiges mortes des Orties, permettra peut-être d'entrevoir l'origine de ces fructifications à double rôle. Chacun des périthèces du *L. acuta* est, en effet, une pyrénosphère ascoloculaire, portée par un mince disque stromatique basal, qui demeure toujours stérile. Chez le *L. typharum* : 1° dans le cas des conceptacles mixtes, on retrouverait cette pyrénosphère et sa base stromatique, l'une et l'autre

bien développées; c'est la base stromatique qui, devenant fertile, donnerait naissance à la partie reproductrice imparfaite, pycnidienne; 2° dans celui des pycnides, cette base pycnidienne serait seule bien développée, tandis que la pyrénosphère se réduirait à un dôme, garni intérieurement de filaments paraphysoïdes pendants; 3° les périthèces seraient au contraire pratiquement réduits à la seule pyrénosphère, garnie d'asques.

L'association de fructifications, les unes conidiennes, les autres à asques, est fréquente chez les Pyrénomycètes, à stroma bien développé : celui-ci, en principe, est d'abord une sporodochie conidiogène (*Melanconis*, *Hypoxylon*, etc.) ou bien il se creuse d'une ou plusieurs locules pycnidiennes (*Dothidea*, *Diaporthe*, *Valsa*); ensuite, il se garnit de locules à asques (*Dothidea*) ou d'ascothécies (*Melanconis*, *Diaporthe*, *Valsa*, *Hypoxylon*). Par contre, cette association ne s'observe plus chez les espèces non stromatiques, dont les ascocarpes sont des pyrénosphères creusées d'une locule à asques (*Pleospora*, *Leptosphæria*, etc.) ou garnies d'une ascothécie (*Rosellinia*) ou même se réduisent à des ascothécies nues, directement engendrées par le mycélium (*Sordaria*). Ce dernier cas mis à part, on peut penser que leur évolution a remplacé les stromas ancestraux par de multiples éléments stromatiques réduits, les uns conidiogènes, les autres producteurs chacun d'une pyrénosphère à asques; de ces éléments seraient dérivés ensuite des fructifications conidiennes et des fructifications parfaites séparées. Il est donc très intéressant d'observer que le *Leptosphæria typharum* peut encore, dans certains cas, produire des fructifications mixtes, à la fois conidiogènes et à asques : il y a probablement là, dans une certaine mesure, un retour atavique au type ancestral.

(*) Séance du 6 mai 1963.
(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4272.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'absorption du césium radioactif par l'orge.* Note (*) de Mme **Pierre Ferron** (1), présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'auteur a recherché dans quelle mesure l'absorption du césium radioactif par l'orge est concurrencée par d'autres cations.

Le césium 137, radioélément produit par la fission de l'uranium 235, et dont la période est de 30 ans, est susceptible de s'accumuler sur ou dans les échangeurs de cations des sols; parallèlement le taux de ce radionuclide augmenterait dans les végétaux alimentaires ou fourragers.

Or l'absorption d'un cation diffusible (échangeable) du sol par les racines des plantes est concurrencée par la présence d'autres cations, de deux façons : d'une part, comme conséquence de sa dilution parmi les autres cations diffusibles du sol, isotopes ou non du premier; d'autre part, par une compétition physiologique au niveau de la phase active de l'absorption racinaire.

La terre utilisée a les caractères suivants :

Argile $< 2\mu$ (illitique surtout) (%)	9,4
$CaCO_3$ (%)	7,5
Capacité d'échange (méquiv/kg)	150
Cs stable (méquiv/kg)	<0,01
K échangeable (méquiv/kg)	8,6

Distribution de Cs^+ *entre sol et solution du sol.* — Des échantillons de 0,3 g de terre ont été agités pendant 8 h avec 100 ml d'une solution $CaCl_2 + CsCl$, de normalité globale constante (0,012 N), avec une proportion variable de Cs^+, en présence d'une quantité connue de césium radioactif sans entraîneur. Puis le césium radioactif resté en solution a été compté. Les résultats obtenus sont transcrits sur la partie gauche du graphique en fonction du taux de césium stable ajouté au système.

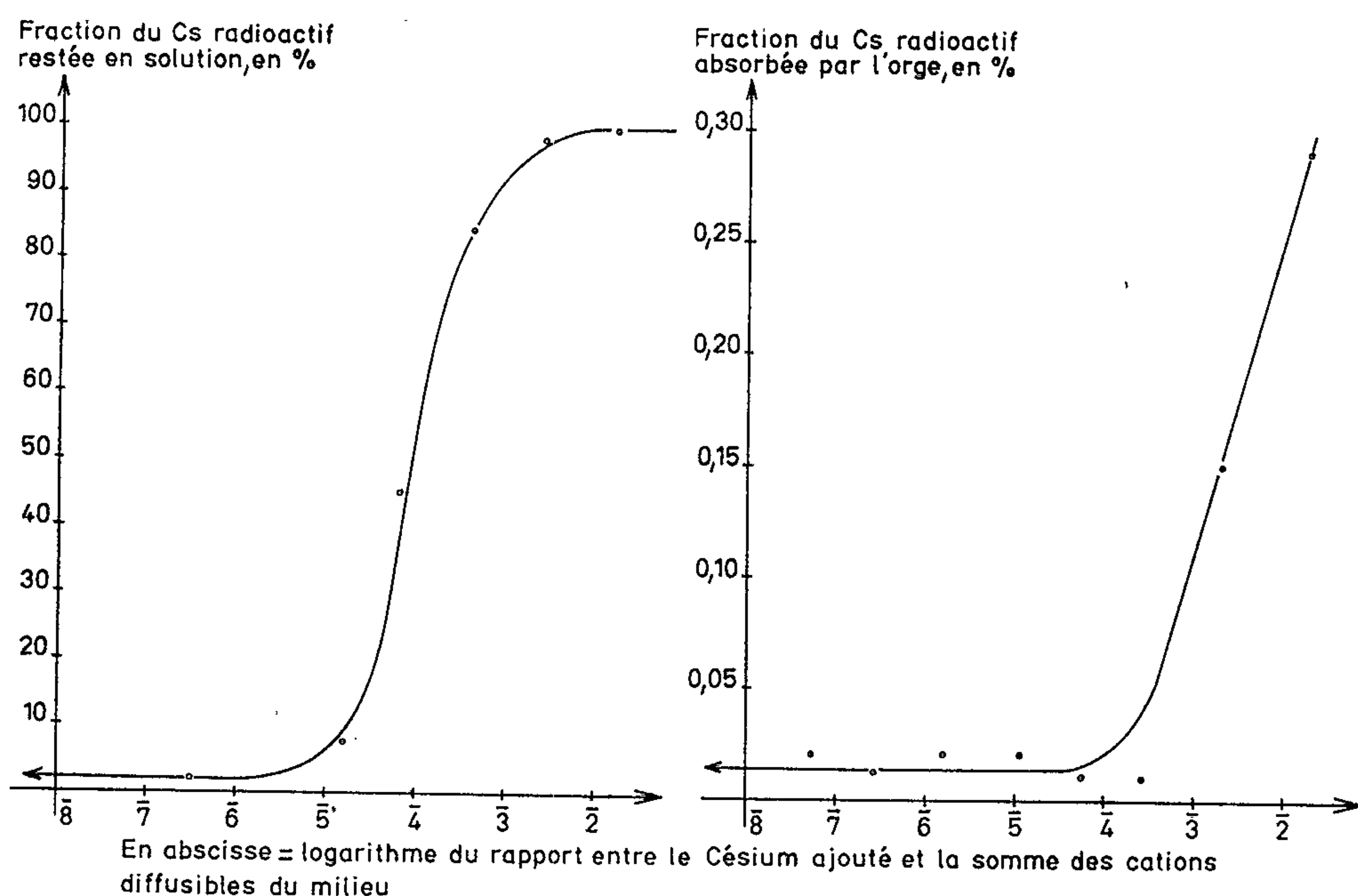
D'après ce graphique, la fixation relative du césium par le sol diminue rapidement lorsque le taux de césium augmente, comme le précise d'ailleurs ci-dessous la variation du coefficient k de sélectivité du sol pour le césium, ainsi défini :

$$k = \frac{\dfrac{\text{Césium}}{\text{Autres cations en phase solide}}}{\dfrac{\text{Césium}}{\text{Autres cations en solution}}}.$$

Rapport équivalentaire : $\dfrac{\text{Césium}}{\text{Autres cations dans le système}}$	Très petit	$1,6.10^{-5}$	$6,4.10^{-5}$	4.10^{-4}
	$2,4.10^{-3}$	$1,6.10^{-2}$	$6,4.10^{-2}$	
k	$1,2.10^{4}$	$3,1.10^{3}$	$3,2.10^{2}$	5
	0,53	0,26	Très petit	

Le sol expérimenté, comme d'autres sols illitiques [2], présente donc une sélectivité pour Cs^+ qui croît fortement lorsque la proportion de ce cation diminue, et qui devient très grande lorsque cette proportion devient du même ordre que celle des sols naturels [3].

Absorption du césium radioactif par l'orge en fonction de la proportion du césium stable du sol. — Des échantillons de 2 kg de la terre précédente ont été mélangés avec une quantité croissante de césium stable sous forme de chlorure, et une quantité constante de ^{137}Cs (10 μC). De l'orge a été ensemencée et récoltée 21 jours plus tard. Comme le montre la partie droite



du graphique, la fraction du césium (radioactif) absorbée par l'orge, très petite lorsque la proportion de césium stable est elle-même très petite, augmente rapidement lorsque la proportion de césium dépasse un certain seuil, même si cette proportion n'atteint qu'une faible fraction de la capacité d'échange du sol (2 %).

Absorption de césium par l'orge à partir d'une solution nutritive. — 24 graines d'orge ont été cultivées pendant 6 jours sur 2,5 l d'une solution nutritive contenant tous les éléments indispensables (azote sous forme nitrique), d'une concentration globale 0,015 N dont 0,010 pour le calcium, 0,002 pour le potassium et 0,001 pour le magnésium; on y a ajouté une proportion variable de césium stable (de 0 à 2 % de l'ensemble des cations) et une quantité connue de césium radioactif sans entraîneur (1 μC). La fraction du césium radioactif, et par conséquent du césium stable, absorbée par l'orge n'a pratiquement pas varié, entre 0,38 et 0,46 %, fraction du même ordre que celle absorbée par l'orge à partir du sol lorsque la proportion de césium est suffisante pour que le pouvoir sélectif du sol en faveur de ce

cation devienne très faible (extrémité droite des deux parties du graphique).

On peut conclure de l'ensemble de ces deux expériences que c'est bien la rétention de Cs^+ par les échangeurs du sol qui inhibe son absorption par la plante.

Compétition entre K^+ *et* Cs^+, *en milieu liquide et dans le sol.* — En milieu liquide de même constitution que le précédent, l'introduction de quantités croissantes de potassium dans le milieu (somme Ca + K constante égale à 0,012 N) a fortement inhibé l'absorption de césium par l'orge, jusqu'à environ 0,5 méquiv de potassium par litre, mais non au-delà. Ainsi K^+ a montré une action spécifiquement compétive vis-à-vis de Cs^+, puisqu'il a suffi de remplacer 4 % du calcium par du potassium pour réduire l'absorption du césium dans la proportion de 30 à 1 environ. L'addition de doses croissantes de potassium à la terre précédemment décrite, relativement riche en potassium (5,7 % de la capacité d'échange) n'a pas diminué l'absorption du césium, ou très peu, quelle que soit la proportion de césium dans la terre (entre $5,3.10^{-8}$ et $1,7.10^{-3}$ en fraction de la capacité d'échange du sol). Comme précédemment la fraction du césium absorbée par la plante est d'autant plus petite que la proportion de césium ajoutée au sol est elle-même plus petite.

Conclusion. — La fraction du césium radioactif du sol absorbée par l'orge a augmenté dans nos expériences en même temps que le taux de césium stable du sol, en relation avec une sélectivité rapidement décroissante du sol pour Cs^+. A cet égard, Cs^+ paraît se comporter différemment des cations alcalins les plus voisins : la fraction du potassium échangeable du sol absorbée par différentes plantes diminue en même temps qu'augmente le taux de potassium échangeable du sol ([4]), malgré la sélectivité décroissante du sol pour K^+ ([5]). Pour ce cation, c'est apparemment la sélectivité de la plante pour K^+ qui l'emporte sur celle du sol, contrairement au cas de Cs^+.

Par ailleurs, l'ion K^+ n'a concurrencé l'absorption de Cs^+ par l'orge que jusqu'à des doses relativement faibles de potassium, de l'ordre de l'optimum nutritif.

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) Travail effectué aux Laboratoires du Département de la Protection sanitaire, Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses. Actuellement : Station Centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.

([2]) G. Barbier et L. Duval, *Ann. Agron.*, 6, 1958, p. 695-712.

([3]) G. et D. Bertrand, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 533.

([4]) G. Joret, *Ann. Agron.*, 14, 1944, p. 155-167.

([5]) G. Barbier et R. Chaminade, *Recherches sur le sol*, 4, 1934-1935, p. 1-19.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les rapports existant entre les échanges respiratoires et l'activité mécanique du myocarde de* Helix pomatia. Note (*) de M. **Jean Ripplinger**, Mlle **Michèle Joly**, M. **Jean-Pierre Hérold** et Mme **Michèle Bride**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La consommation d'oxygène par le cœur d'Escargot est proportionnelle à son activité. La comparaison des Q. R. du *cœur arrêté* en diastole et en systole (cas extrêmes) permet de penser que le sarcoplasme a un métabolisme protidique, tandis que l'inoplasme a un métabolisme glucidique. L'inoplasme du *cœur actif* a un Q. R. inférieur à 1 pour des raisons qui restent à préciser.

Dans de précédentes recherches menées avec l'appareil de Warburg, nous avions pu préciser l'influence des ions sur la consommation d'oxygène et la production de CO_2 par des cœurs isolés entre deux ligatures et légèrement tendus sur un cadre métallique. Dans ces conditions opératoires, il était difficile de fixer la valeur de la tension du myocarde, dont dépend, en dernier ressort, son activité rythmique.

Technique. — Le montage respirométrique adopté au cours des présentes investigations est une variante d'un dispositif que nous avions utilisé pour comparer les consommations d'oxygène par la face interne et par la face externe du cœur ([1]).

Le cœur, monté sur canule de Straub, est engagé dans un morceau de tube plastique souple transparent, qui s'adapte exactement sur le réservoir de la canule. L'extrémité inférieure du tube est fermée par un bouchon traversé par une fine canalisation qui met l'enceinte expérimentale en relation avec un tube semi-capillaire horizontal, jaugé en millimètres cubes. On a donc là un microrespiromètre dont la cellule a un volume compris entre 5 et 10 ml. Un index liquide, introduit au moyen d'une seringue dans la lumière du tube capillaire au temps 0, permet d'évaluer directement, *à pression constante*, les variations de volume des gaz enfermés et entrant en contact avec la face externe du cœur. Le liquide contenu dans le réservoir est recouvert par une couche d'huile de vaseline qui a pour objet de minimiser les échanges respiratoires de la face profonde du cœur.

L'expérience montre que des cœurs d'Escargot, comparables, de masse ont des intensités respiratoires assez proches les unes des autres pour qu'on puisse négliger leurs différences de poids au cours des différents essais.

La mesure de l'intensité respiratoire et du quotient respiratoire du cœur de l'Escargot comporte donc la mise en train de trois respiromètres sensiblement de même volume.

Sur la paroi interne de l'une des cellules, on dépose un petit fragment de papier filtre imbibé de potasse, avant de fermer l'extrémité inférieure du tube.

La deuxième cellule ne contient pas de potasse.

La troisième cellule est montée sans cœur, une goutte de paraffine obturant l'extrémité olivée de la canule.

On introduit dans les deux premières canules du liquide physiologique type Ringer, de façon telle que la hauteur de la colonne liquide qui surmonte le cœur soit la même. Il est nécessaire d'attendre environ 30 mn avant d'introduire l'index liquide dans le tube capillaire non seulement pour uniformiser les températures, mais également pour permettre au myocarde d'atteindre son régime d'équilibre.

Lorsque l'index liquide est en place, il présente des oscillations rythmiques de part et d'autre d'une position d'équilibre, conditionnées par les variations de volume de la cavité ventriculaire. Les conditions optimales de mesure sont réalisées lorsque ces oscillations ont conservé au cours de l'expérience une amplitude constante, ce qui traduit sensiblement le maintien des aptitudes contractiles du cœur. Les variations de volume gazeux peuvent s'évaluer, d'après l'écart lu entre deux positions identiques de l'index (systole ou diastole), au bout d'un temps déterminé.

La première cellule (avec KOH) donne la consommation de O_2 par le cœur.

La deuxième cellule (sans KOH) donne la différence de volume entre l'oxygène absorbé et le CO_2 rejeté et par comparaison avec les résultats donnés par la première cellule, permet d'apprécier le Q. R. du cœur.

La troisième cellule permet, par les déplacements de son index, de corriger d'éventuelles erreurs de lectures, dues à des variations de pression atmosphérique.

Résultats. — Les consommations d'oxygène et le quotient respiratoire (Q. R.) sont consignés dans le tableau suivant :

	Volume de liquide perfusant (ml).	Intensité respiratoire (ml/h), cœur.	Q. R.
Cœurs inactifs	0,2	0,010	0,80
» actifs	0,3	0,016	0,84
	0,5	0,021	0,87
	1,0	0,035	0,91

La représentation graphique des résultats laisse apparaître une corrélation linéaire entre la pression du liquide de perfusion et la consommation d'oxygène. Les valeurs du quotient respiratoire, par contre, ne semblent pas avoir de relation avec l'activité cardiaque.

Les cœurs inactifs de ce groupe d'expériences ne sont apparemment pas contracturés et l'on pourrait considérer l'intensité respiratoire et le Q. R. de tels cœurs comme l'expression du métabolisme fondamental du myocarde ([2]).

Si l'on produit l'arrêt en contracture d'un cœur non tendu, soit en le piquant, soit en le brûlant localement, on note une intensité respiratoire de 0,028 ml/h/cœur pour un Q. R. de 0,92.

Discussion. — En passant de la diastole à la systole, l'intensité respiratoire a augmenté de 2,8 fois. C'est-à-dire que si le cœur diastolisé consommait 100 ml de O_2, pour 80 ml de CO_2 produits, maintenant il consomme 280 ml de O_2 et rejette $92 \times 2,8 = 257,6$ ml de CO_2. Autrement dit, les mécanismes responsables de l'état de contracture, en l'occurrence, l'inoplasme du myocarde, est responsable d'un surcroît de consommation de O_2 et de rejet de CO_2 qu'on peut évaluer à

$$280 - 100 = 180 \text{ ml } D_2$$

et à

$$257,6 - 80 = 177,6 \text{ ml } CO_2.$$

(en admettant que les autres structures sarcoplasmiques n'aient pas varié). Aussi, le Q. R. des structures systolisantes est de $177,6/180 = 0,98$.

On peut donc presque affirmer que le métabolisme myocardique de l'Escargot renferme deux composantes : l'une sarcoplasmique caractérisée par une intensité respiratoire modérée et un Q. R. qui traduit une dégradation protidique; l'autre, inoplasmique, responsable d'une intensité respiratoire d'autant plus importante que l'activité de l'organe est grande. Le Q. R. de cette fraction inoplasmique voisin de 1, témoigne de l'origine glucidique de l'énergie qu'elle développe.

Un calcul analogue, appliqué aux valeurs trouvées pour les cœurs actifs, donne les résultats suivants :

Cœurs perfusés par	Q. R. des structures contractiles.
0,3 ml	0,87
0,5 »	0,91
1,0 »	0,94

L'augmentation, quasi proportionnelle à l'activité mécanique, de l'intensité respiratoire prouve que c'est bien l'inoplasme qui utilise l'oxygène. Les valeurs progressivement croissante du Q. R. qui lui est relatif s'expliquent assez mal. Tout se passe comme si le rejet du CO_2 libéré par suite de l'intervention de l'inoplasme était incomplet sur un cœur peu actif. Les mouvements de contraction et d'expansion du myocarde favorisent le départ du CO_2 vers l'extérieur.

Mais il peut également se faire que la cellule cardiaque soit plus perméable à l'oxygène qu'au CO_2, que ce dernier métabolite ne s'échappe qu'à la faveur de l'augmentation de perméabilité cellulaire qui accompagne l'apparition de l'état d'excitation.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) J. RIPPLINGER, Mlle M. JOLY, J.-P. HÉROLD et Mme M. BRIDE, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 94.

(2) B. RYBAK, *La Presse médicale*, no 56, 1958, p. 1302.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Besançon*).

ENDOCRINOLOGIE. — *Durée de la vie fonctionnelle du corps jaune gestatif chez la Ratte hypophysectomisée.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Alloiteau, Alexandre Psychoyos** et Mlle **Germaine Acker**, présentée par M. Robert Courrier.

En l'absence d'hypophyse, le corps jaune gestatif de la Ratte demeure fonctionnel au-delà de son terme habituel. Cette persistance fonctionnelle est encore plus nette lorsqu'une deuxième série d'ovo-implantations assure au corps jaune une stimulation placentaire prolongée.

Le corps jaune (CJ) de la Ratte sécrète de la progestérone pendant un temps variable : bref ou inexistant pour le CJ cyclique, de 10 jours environ pour le CJ pseudo-gestatif, plus long encore chez la femelle qui allaite, il atteint plusieurs mois après transfert de l'hypophyse sous la capsule rénale ([1]). Dans tous ces cas, la prolactine ou lutéotropine (LTH) hypophysaire est seule responsable du maintien du CJ.

Lorsque la LTH hypophysaire agit, non plus seule, mais en synergie avec l'œstradiol, le CJ prend un aspect gestatif et reste longtemps fonctionnel; il en est ainsi chez la Ratte normale recevant de fortes doses d'œstradiol ([2]).

Le CJ gestatif dépasse largement, en taille et en durée fonctionnelle, le CJ pseudo-gestatif, parce qu'il reçoit du placenta une LTH particulière ([3]) agissant peut-être en synergie ([4]) avec l'œstrogène fabriqué dans le CJ même ([5]). Puisque des injections de progestérone peuvent la retarder de plusieurs jours ([6]), il y a lieu de penser que la mise bas n'est possible (dans la nuit du 22e au 23e jour) que si les CJ ont préalablement cessé d'être fonctionnels. La vie du CJ gestatif n'excéderait pas 20 ou 21 jours ce qui est loin des nombres atteints en d'autres circonstances (œstradiol, hypophyse transplantée).

La durée potentielle de vie du CJ apparaît donc limitée par des facteurs extrinsèques qui, en fin de gestation, pourraient être une stimulation LTH ou bien insuffisante ou bien exagérée, épuisant prématurément le CJ; on peut encore imaginer que le placenta vieillissant deviendrait nuisible au CJ, ou encore que la reprise fonctionnelle de l'antéhypophyse permettrait une sécrétion gonadotrope néfaste au CJ ([7]).

La présente Note montre que, en l'absence d'hypophyse, le CJ reste fonctionnel au-delà du terme habituel de la gestation.

Matériel et méthodes. — Le bouchon vaginal désigne le 1er jour de la gestation. Après transfert de l'hypophyse sous la capsule rénale, les CJ demeurent fonctionnels ([1]) et aptes à répondre à la stimulation ultérieure par LTH placentaire, donc à assurer, sans hypophyse, les besoins hormonaux de la gestation à partir du 14e jour. 4 mg de progestérone sont injectés

chaque jour jusqu'au 14e jour, date habituelle de l'ablation du greffon.

Dans l'expérience I, l'hypophyse est transférée, soit le 4e jour et alors les œufs s'implantent spontanément, soit le 2e jour et alors les nidations doivent être provoquées par une injection sous-cutanée unique de 0,1 μg d'œstradiol dans l'après-midi du 4e jour.

Dans l'expérience II, l'hypophyse est transférée au 2e jour; l'injection au 4e jour de 0,0025 μg d'œstradiol en un ou deux points du mésomètre, au contact immédiat de la corne droite, assure la nidation des seuls blastocystes de cette corne ([8]). L'injection, de 4 à 7 jours plus tard, d'une dose sous-cutanée unique de 0,1 μg d'œstradiol assure la nidation des blastocystes restés libres dans la corne gauche. Ainsi, comme chez la Ratte castrée ([9]), vont évoluer simultanément deux lots de fœtus dont les âges évolutifs diffèrent d'un intervalle connu. Ainsi peut-on espérer exposer les CJ à l'influence prolongée de la LTH placentaire.

Quel critère adopter pour décider que le CJ est resté fonctionnel?

Sous couvert d'injections de cortisone (0,75 mg), des laparotomies à peu près quotidiennes permettent d'apprécier la survie des fœtus; mais ce test est discutable, puisque la castration permet une certaine survie ([10]); nous le verrons dans l'expérience III.

On sait que la montée laiteuse peut se faire en l'absence d'hypophyse [([5]), ([11])] et qu'elle est contenue par la progestérone et l'œstradiol en synergie. On peut donc admettre que, aussi longtemps que les acini mammaires restent vides, les CJ sécrètent, non seulement progestérone, mais aussi œstradiol ([5]).

Expérience I : Durée fonctionnelle du CJ chez la Ratte gestante hypophysectomisée. — Ici il n'y a qu'une génération de fœtus.

a. Sur six rattes hypophysectomisées greffées aux 2e-4e jours, la mise bas n'a jamais eu lieu. Toujours il reste des petits vivants au 25e jour. Une seule fois il en reste au 26e jour. Jamais l'utérus n'est tendu, rétracté, comme lorsqu'il y a carence précoce du CJ. La mucification vaginale est typiquement gestative, mais en voie d'involution kystique. Les acini mammaires se remplissent de lait entre le 24e et le 25e jour, soit 3 jours plus tard que chez les femelles normales.

b. Une série de cinq femelles ayant subi une simple hypophysectomie tardive (du 8e au 15e jour) a donné, quant à la survie des fœtus et à l'état vaginal, des résultats analogues, mais l'ouverture des acini a été plus précoce, en moyenne entre le 23e et le 24e jour.

c. Cinq autres femelles hypophysectomisées greffées tôt, reçoivent chaque jour, à partir du 21e jour, 4 mg de progestérone; l'ouverture des acini est retardée au-delà du 25e jour, mais plus de la moitié des fœtus sont morts *in utero* au 26e jour.

Expérience II : Durée fonctionnelle des corps jaunes chez la Ratte hypophysectomisée porteuse de deux lots de fœtus d'âges différents. — Les fœtus les plus âgés et leurs placentas n'étant jamais expulsés au 23e jour, on

enlève la corne utérine qui les contient, sans dommage pour le contenu de l'autre corne.

Une fois la différence entre les deux générations a été de 4 jours. Les deux fœtus de 2e génération sont expulsés, vivants, dans la nuit du 27e au 28e jour.

Une fois l'intervalle a été de 7 jours. Les deux petits de 2e génération sont bien vivants *in utero* au 30e jour.

Cinq fois l'intervalle a été de 6 jours : une fois les petits de 2e génération, vivants au 27e jour, sont morts *in utero* le 29e jour; deux femelles sacrifiées le 29e jour avaient respectivement 3 (sur 6) et 5 (sur 9) petits vivants *in utero*; deux femelles n'ont été sacrifiées qu'au 30e jour, après expulsion de leurs petits vus vivants *in utero* le 29e jour.

Ainsi, 6 fois sur 7, les petits de 2e génération ont atteint ou dépassé sans encombre le terme normal de leur vie intrautérine. Le vagin de leur mère est resté le siège d'une mucification gestative typique, bien que parfois imparfaite et kystique. L'utérus n'est pas rétracté. Les acini mammaires, toujours fermés au 23e jour, généralement fermés au 25e jour, s'ouvrent habituellement vers le 27e jour.

Expérience III : Survie des fœtus et montée laiteuse après castration. — Pour juger de la validité des critères choisis comme indices de l'activité fonctionnelle du CJ : survie des fœtus, état du vagin et de l'utérus, montée laiteuse, il importe de les étudier chez des animaux analogues à ceux des expériences précédentes, mais privés de leurs CJ par castration.

a. Neuf rattes analogues à celles de l'expérience I *a* ont été castrées, 4 au 20e jour, 3 au 19e jour, une au 18e et une au 17e jour.

Les petits survivent en moyenne 5 jours; aucune femelle n'a mis bas, mais deux fois un petit est engagé dans le vagin. L'utérus ne se rétracte pas. Lorsque, en moyenne 6 jours après castration, l'animal est sacrifié, l'épithélium vaginal est revenu au repos. Les acini mammaires sont toujours ouverts dans les 48 h qui suivent la castration.

b. Quatre rattes constituent les témoins de l'expérience II. La différence entre les deux générations de fœtus est toujours de 6 jours. Une femelle est castrée au 22e jour; trois le sont au 21e jour. Une d'elles met bas des fœtus de 2e génération alors qu'ils ne sont âgés que de 18 jours. Chez les autres les petits meurent *in utero* au bout de 4 jours en moyenne. Vagin et utérus se comportent comme dans l'expérience III *a*. Ici encore les acini sont toujours ouverts 48 h après la castration.

Commentaires. — Les résultats des expériences III permettent de dénier à la survie des fœtus *in utero* toute valeur informative quant à l'état fonctionnel des CJ. La persistance d'une mucification vaginale gestative longtemps après le terme normal de la gestation est un indice, un peu imprécis, de la survie fonctionnelle du CJ. Les expériences III nous ont

montré que la suppression des CJ provoque dans les 48 h une montée laiteuse.

L'ouverture des acini ayant lieu, dans l'expérience I *a*, 3 jours plus tard que chez la Ratte normale, on peut penser que le CJ reste fonctionnel 3 jours de plus.

L'expérience II est encore plus démonstrative puisqu'elle permet de penser que les CJ y restent fonctionnels environ 5 jours de plus que normalement.

Ainsi, soumis à une stimulation placentaire prolongée, le CJ gestatif reste fonctionnel au-delà du terme habituel de la gestation, au moins chez la Ratte sans hypophyse.

Que l'hypophyse joue un rôle dans la limitation de la vie fonctionnelle du CJ semble probable, mais quel est le responsable, adéno- ou neurohypophyse?

On ne peut davantage décider si cet effet nocif de l'hypophyse frappe directement le CJ (qui pourrait devenir insensible à la LTH placentaire) ou s'il atteint le placenta dans sa fonction LTH. Pour trancher le débat, il faudrait savoir si, en présence de l'hypophyse, une stimulation placentaire prolongée prolonge, ou non, la vie du CJ.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) J. W. Everett, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 786.
(2) L. Desclin, *C. R. Soc. Biol.*, 120, 1935, p. 526.
(3) E. B. Astwood et R. O. Greep, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 38, 1938, p. 713.
(4) L. Desclin, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1154.
(5) J. J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1343.
(6) K. Portman, *C. R. Soc. Biol.*, 115, 1934, p. 89.
(7) I. Rothchild, *Endocrinology*, 67, 1960, p. 9.
(8) K. Yoshinaga, *J. Reprod. Fert.*, 2, 1961, p. 35.
(9) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 775.
(10) R. Courrier et R. Colonge, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1438.
(11) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 277.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, Paris.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Étude du comportement grégaire chez le Rat adulte; technique et résultats d'ensemble.* Note (*) de M. **Jacques Cosnier**, présentée par M. Robert Courrier.

Le comportement grégaire chez le Rat a fait l'objet de quelques travaux dont les conclusions, en général peu significatives, inclinent vers la négation de son existence. Cependant si l'on adopte comme définition du grégarisme : « tendance des animaux à former un groupe où les individus sont en contact cutané étroit les uns avec les autres » il paraît évident à tout observateur d'une animalerie que les rats d'élevage présentent un tel comportement.

De façon à étudier de façon précise ce phénomène et à pouvoir analyser les différents facteurs qui le régissent, nous avons conçu la technique suivante.

Les animaux dont on veut étudier le grégarisme sont placés dans une cage de 90 cm de longueur, 45 cm de largeur et 20 cm de hauteur. Cette cage comporte une cloison médiane qui la scinde ainsi en deux compartiments de 45 × 45 cm. La cloison possède un orifice de 5 × 5 cm qui permet le passage d'un compartiment à l'autre.

Au-dessus de la cage, à une hauteur d'environ 1 m, est placée une caméra (16 mm) munie d'un « objectif grand angulaire » (1 : 1,9, f = 10 mm). La caméra est déclenchée image par image par un déclencheur à moteur, lui-même relié à un temporisateur synchrone qui permet de régler la cadence des prises de vue automatiques. On prend ainsi durant les trois premières heures un cliché toutes les 5 mn, puis durant les 21 h suivantes tous les quarts d'heure.

On obtient ainsi un film permettant d'étudier le grégarisme du lot d'animaux pendant 24 h ou plus. Le dépouillement des résultats se fait à l'aide d'une visionneuse permettant l'examen détaillé et vue par vue du film. Les résultats sont transcrits sur papier millimétré de façon à construire trois graphiques :

— dans le premier on note la répartition des animaux selon les compartiments : on inscrit pour cela le nombre d'animaux situés sur chaque cliché dans un même compartiment choisi une fois pour toutes;

— dans le second est indiqué le « taux d'isolement », c'est-à-dire le nombre d'animaux qui, à chaque cliché, n'ont aucun contact avec leurs congénères;

— dans le troisième, enfin, on précise la structure du groupement, c'est-à-dire le nombre d'animaux par groupe, et, grâce à des symboles variables, dans le cas où la population est hétérogène (mâles + femelles par exemple), la nature des animaux groupés.

A partir des données ainsi recueillies, sous forme de ce qu'on pourrait appeler un « grégarogramme », il est possible d'étudier les variations du grégarisme sous l'influence de divers facteurs : homogénéité des races, des sexes, rôle des récepteurs sensoriels, des gonades, influence des drogues psychotropes, etc.

Nous avons par cette méthode abordé la plupart de ces problèmes, en étudiant au cours de 70 expériences, durant chacune 24 h au moins, le grégarisme de 240 animaux (soit environ 2 500 clichés). Les comptes rendus de ces recherches seront publiés en détail ultérieurement. Nous tenons à résumer ici les principaux résultats obtenus :

1° Le comportement grégaire, dont nous avons étudié par ailleurs la genèse [1], subsiste au-delà de l'établissement de l'homéothermie et se retrouve chez le jeune animal après le sevrage comme chez l'adulte à tous les âges.

2° Le groupement maximal est observé chez les mâles de lignée et d'âge homogènes.

3° Par contre, ce groupement est perturbé par le mélange des lignées, des âges ou des sexes. On peut émettre l'hypothèse que, dans ces cas, l'existence d'inter-relations sociales (agressivité, dominance, sexualité) perturbe ou contrarie la tendance grégaire archaïque.

4° Cette hypothèse paraît être confirmée par l'étude des perturbations d'origine sexuelle :

— le mélange des sexes n'amène pas de perturbation avant la puberté.

— non plus que chez les animaux adultes castrés;

— ou rendus anosmatiques par ablation des bulbes olfactifs.

5° Contrairement aux réactions sociales différenciées, le comportement grégaire ne résulte pas de la stimulation des télérécepteurs : ce comportement, apparu en effet avant la maturation des organes sensoriels, subsiste chez l'adulte après suppression de la vision (énucléation) et de l'odorat (ablation des bulbes olfactifs).

Le comportement grégaire paraît donc chez l'adulte comme chez le jeune être une « réaction de contact ».

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4081.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Sur la radiosensibilité du Scorpion saharien* Androctonus amoreuxi (*Aud.* et *Sav.*). Note (*) de MM. **Max Vachon**, **André Aeberhardt**, **Claude Grenot**, **Pierre Niaussat** et **Franklin Pierre**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le Scorpion saharien *Androctonus amoreuxi* possède, vis-à-vis du rayonnement γ une radiorésistance très élevée, la dose léthale 50 % (DL_{50})-30 jours se situant entre 90 000 et 110 000 r; les spécimens exposés 14-18 h, à des doses allant de 120 000 à 154 000 r, résistent au minimum 2 jours entiers.

De nombreux Invertébrés, en particulier les Arthropodes, possèdent, en dehors des périodes de mue, une radiorésistance élevée. Chez certains Insectes adultes, la dose léthale (DL) 100 % (sans précision de durée) est comprise entre 20 000 et 30 000 rœntgens, exceptionnellement 60 000 chez la Drosophile (D. S. Grosh, 1962) (1). Chez le Scorpion mexicain *Centruroïdes limpidus*, exposé au rayonnement γ, la DL_{50}-30 jours, se situe aux alentours de 10 000 r (L. Mazzoti et coll., 1961) (2).

Nos observations ont porté sur la radiosensibilité du Scorpion saharien *Androctonus amoreuxi* et, à titre comparatif, du Coléoptère Ténébrionide vivant dans le même milieu désertique : *Pimelia angulata expiata* Peyer.

Treize séries de 10 individus, dont onze séries de Scorpions, ont été exposées *de façon continue*, au rayonnement γ à des doses comprises entre 40 000 et 154 000 r avec un débit moyen de 140 r/mn (3) : C. E. A. Saclay; désactivation de ^{235}U; niveau moyen d'énergie : 0,6 MeV; dosimétrie spectrographique du sulfate ferreux. Des séries témoins ont été conservées et surveillées durant 11 mois sans qu'aucune mortalité n'ait été constatée.

Le tableau I et le graphique précisent les doses d'irradiations, la durée de survie et la mortalité en pour-cent.

Cinq remarques peuvent être soulignées :

1° La résistance du Scorpion *A. amoreuxi* au rayonnement γ est très grande et supérieure à celle relevée chez les Insectes et chez le Scorpion mexicain *C. limpidus*; la DL_{50}-30 jours est supérieure à 110 000 r; celle du Coléoptère *Pimelia*, tout en restant élevée, n'est pas exceptionnelle si l'on tient compte des nombres connus chez d'autres Insectes.

2° Le tableau montre, ce qui n'est point surprenant, que le taux de mortalité augmente de pair avec les doses administrées, mais que les premiers décès ne se produisent, pour les doses inférieures à 90 000 r, qu'après un laps de temps important, supérieur à 36 jours.

3° Le nombre de jours de survie 100 % (tableau), c'est-à-dire le nombre de jours durant lesquels, après l'irradiation, aucune mort ne survient dans la série expérimentée, diminue au fur et à mesure que la dose administrée augmente : de 37 jours pour 40 000 r à 2 jours pour 120 000-

154 000 r. Ce nombre de jours, qui exprime en fait la radiorésistance, est nettement supérieur à 30 au-dessous de 85 000 r et se situe entre 6 et 12, de 90 000 à 110 000 r, pour rapidement tomber à 2 pour les doses supérieures à 110 000 r. C'est donc entre 80 000 et 90 000 r que la radiorésistance faiblit une première fois pour diminuer de nouveau fortement aux environs de 110 000 r. Nos 11 séries de Scorpions expérimentés sont trop peu nombreuses pour permettre d'affirmer que la variation de la radiorésistance se fait progressivement ou passe par des valeurs critiques qui, pour l'espèce étudiée, seraient voisines de 85 000 et 115 000 r. Si l'on tient compte des difficultés de dosimétrie normalement rencontrées lors de l'irradiation, il est possible que la DL_{50}-30 jours (théorique) se situe, pour le Scorpion *A. amoreuxi*, au niveau du second palier, c'est-à-dire entre 90 000 et 110 000 r.

TABLEAU I.

Séries.	Doses (r).	Survie 100 % (jours).	Mortalité 30 jours (%).
Scorpions :			
A	40 000	37	0
B_1 (jeunes)	45 000	43	0
B_2 (jeunes)	45 000	62	0
C	80 000	43	0
D	90 000	12	10
E	100 000	6	20
F	110 000	10	40
G	120 000	2	90
H	140 000	2	97
I	140 000	2	90
J	154 000	2	100
Témoins	0	11 mois	0
Pimélies :			
A	40 000	17	100
B	40 000	14	100

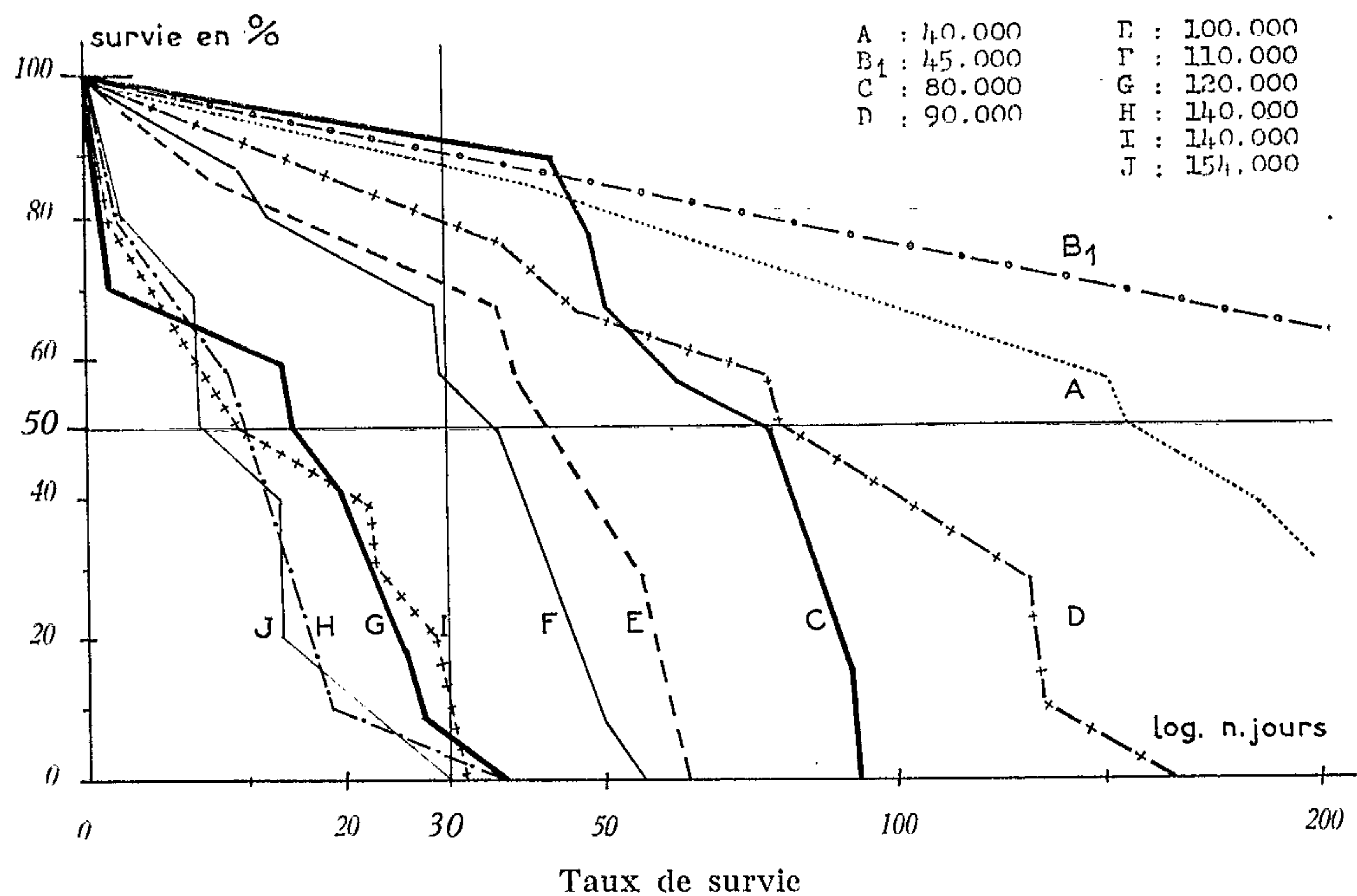
De son côté, dans notre tableau, le taux de mortalité 30 jours fait apparaître aussi l'existence de ces trois paliers, le premier allant jusqu'à 80 000 r et durant lequel ce taux est de 0 %; le second allant de 90 000 à 110 000 r où il varie de 10 à 40 %; le troisième, enfin, pour les doses supérieures à 120 000 r où ce taux est compris entre 90 et 100 %.

Une remarque, cependant, doit être faite. La série C (Scorpions adultes) dont l'indice de résistance en jours est 43 pour 80 000 r, n'a pas été irradiée de façon continue, une interruption accidentelle s'étant produite au cours de l'expérimentation. Cela pourrait justifier la valeur élevée de cette radiorésistance, 43 jours, pour une dose déjà fort importante, les Scorpions ayant, peut-être, récupéré, au cours des 12 h d'arrêt. De nouvelles irra-

diations sont envisagées entre 40 000 et 90 000 r afin de préciser la dose provoquant la première chute rapide de la radiorésistance.

4° Au-dessous de 80 000 r, et compte tenu de la remarque précédente, la radiorésistance, en jours, est comprise entre 37 et 62; il est alors curieux de constater que les séries B_1 et B_2, *composées de spécimens immatures*, soumises à 45 000 r, ont résisté 43 et 62 jours alors que la série A, *ne comprenant que des adultes* et ne supportant qu'une dose de 40 000 r, eut son premier décès dès le 37ᵉ jour. De même, il faut remarquer que les séries B_1 et B_2 ont été soumises, toutes deux à une même dose : 45 000 r; la série B_1 faite de nymphes V n'a résisté que 43 jours alors que la série B_2 composée de nymphes III et IV, donc plus jeunes, est restée 62 jours sans mortalité. La radiosensibilité, en général, est d'autant plus grande que les sujets sont plus âgés; il semble qu'il n'en soit pas toujours ainsi et les nombres que nous venons de citer posent un problème à résoudre, celui de la radiorésistance des jeunes par rapport aux adultes.

5° Au-dessus de 120 000 r, le premier décès a toujours été constaté le 3ᵉ jour dans toutes les séries composées d'adultes : G, H, J ou des spécimens d'âge variable : I (adultes, nymphes V et IV) quelle que soit la dose administrée : 120 000, 140 000 ou 154 000 r.



Taux de survie
en fonction du temps pour 10 séries de Scorpions soumis au rayonnement γ, à des doses variables, mentionnées en rœntgens, *en haut et à droite.*

En résumé, bien que conforme d'une façon générale à la radiorésistance élevée des Arthropodes, celle du Scorpion saharien *A. amoreuxi* est exceptionnelle. Des recherches sont en cours permettant de préciser les caractéristiques du métabolisme général de cette espèce désertique,

avant et après irradiation. D'ores et déjà, il nous faut souligner le taux extrêmement bas de la teneur en eau du milieu intérieur et surtout celui, très bas, de l'acide désoxyribonucléique contenu dans les parenchymes (4).

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) D. S. GROSH, *Ann. Rev. Ent.*, 7, 1962, p. 81-106.

(2) L. MAZZOTI et coll., *Rev. Inst. Sal. Enf. Trop.*, 21, 1961.

(3) Une correction de ± 20 %, due aux difficultés de dosimétrie, doit être prise en considération, en ce qui concerne les valeurs citées dans ce texte.

(4) X. PASCAUD et P. NIAUSSAT, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 23 mars 1963.

(*Laboratoire d'Étude et de Recherches sur les Arthropodes irradiés, Muséum, 57, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

BIOPHYSIQUE. — *Sur la solubilité anormale de certaines globulines du sérum (cryoglobulines).* Note (*) de Mlle **Sylvanie Guinand**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la solubilité en fonction de la température et du pH de globulines sériques cryoprécipitables (γ-globulines et macroglobulines β_{2M}) de poids moléculaires et de coefficients de sédimentation très différents. La dispersion rotatoire de ces protéines est comparée à celle de protéines analogues non cryoprécipitables. L'action de la cystéine sur la solubilité montre que l'effet observé peut être attribué à la rupture de liaisons disulfures intramoléculaires accompagné d'un réarrangement de la molécule sans changement de forme globale.

On sait qu'il existe dans certains sérums pathologiques des protéines qui, solubles à 37°, ont la propriété de précipiter lorsqu'on abaisse la température au-dessous de 37°. Le phénomène de cryoprécipitation a été étudié pour la première fois par Lerner et Greenberg [1] en 1946; il est réversible dans certaines conditions de pH et de température et en outre caractérisé par un coefficient de température toujours très élevé mais variable avec la dimension des molécules. Ces protéines qu'on appelle « cryoglobulines », sont des globulines qui appartiennent au « système γ » (γ, β_{2A} ou β_{2M}). On les isole du sérum par précipitation à 4°. Le précipité isolé et lavé, peut contenir plusieurs constituants de poids moléculaire différents; l'aspect de ce précipité dépend en général des dimensions de ces constituants : amorphe ou cristallisé dans le cas de cryoglobulines de plus faible poids moléculaire, gélifié pour les autres.

Le phénomène de cryoprécipitation est dû à une variation de solubilité soit par suite d'une polymérisation, donc avec changement de poids moléculaire, soit par suite d'une modification de structure ou d'une hydratation, sans changement de poids moléculaire. Dans ce dernier cas la concentration de la solution saturée, à une température donnée doit être indépendante de la quantité totale de protéines dans la solution.

Nous avons donc tout d'abord cherché à savoir s'il s'agissait d'une solubilité du second type. Pour le vérifier, nous avons choisi une cryoglobuline (Pi) qui était homogène, ne présentant qu'un seul pic à l'ultracentrifugation avec un coefficient de sédimentation $s_{20w} = 7{,}3$ S. Les solutions dans ClNa 0,1 M, à deux concentrations $C_1 = 22$ mg/ml et $C_2 = 7{,}3$ mg/ml, à 20° ont été amenées et maintenues à 7°; après précipitation, leurs concentrations étaient devenues identiques et égales à 3,4 mg/ml [2].

La solubilité a été ensuite étudiée en fonction de la température. Les résultats que nous avons obtenus, à pH 7,3, $\mu = 0{,}15$ sont portés dans le tableau suivant :

Température (°C)	0	4	6-7	10,5	12	20
C (mg/ml)	3,2	3,9	5	2,5	16	40

A partir des valeurs précédentes, nous avons calculé l'enthalpie de dissociation ΔH : En portant $\log C_m$ en fonction de $1/T$ (T, température absolue et C_m, concentration molaire, le poids moléculaire étant d'environ 160 000), on obtient une droite dont la pente, p, permet de calculer $\Delta H = 2,3\, Rp$ (R, constante des gaz parfaits). Pour des températures variant de 0 à 20°, nous avons trouvé que ΔH était de 25 000 cal/mole. En milieu ClNa 0,1 M, c'est-à-dire au voisinage du point isoélectrique, on obtient des solubilités plus faibles comme on le voit sur le tableau suivant :

Température (°C)	0	4	12
C (mg/ml)	1,9	3,3	9

La courbe $\log C_m = f(1/T)$ est aussi une droite comme dans le cas précédent, et la pente est la même.

Dans l'intervalle de température de 0 à 20°, on peut donc admettre qu'il n'y a pas de changement de structure de la molécule avec la température.

D'autre part, nous avons étudié la solubilité, en fonction du pH, d'une macroglobuline cryoprécipitable (Le) dont la propriété de cryoprécipitation n'apparaissait qu'à des pH inférieurs à 7,3. La solubilité dans le sérum est minimale à pH 4,5. Le diagramme d'ultracentrifugation de la macroglobuline, isolée à ce pH, montre l'existence de trois constituants de coefficients de sédimentation $s_1 = 17$ S, $s_2 = 24$ S, $s_3 = 33$ S; les proportions varient légèrement avec le pH de la solution et sont environ de 80 % pour le premier et 15 à 20 % pour le second, à pH 6,9.

Nous avons porté dans le tableau suivant les concentrations des solutions saturées de macroglobuline (Le) à 4°, pour différentes valeurs de pH;

pH	6,9	5,8	5,2	4,5
C (mg/ml)	15,8	3,8	1,1	2,4

On voit d'après ces résultats que la solubilité varie très fortement avec le pH du milieu et présente une valeur minimale pour pH 5,2. Il ne nous a pas été possible de calculer les chaleurs de dilution, étant donné que nous avons un mélange de deux substances de poids moléculaire différents.

Quelques mesures de dispersion rotatoire ont été faites pour ces deux cryoglobulines, dans le but de comparer les valeurs de $[\alpha]_{546\,m\mu}$ et λ_c à celles de protéines analogues mais non précipitables à froid (2). L'effet du pH était peu sensible pour des pH compris entre 5 et 7.

	$[\alpha]_{546\,m\mu}$	λ_c (mμ).
γ-globuline Pi	−56°	200
γ-globuline normale	−50 à 65	200-205
Macroglobuline Le	−50	180
Macroglobuline normale	−32 à 40	200

L'examen de ces résultats montre que la macroglobuline cryoprécipitable a un pouvoir rotatoire spécifique plus élevé que celui des macroglobulines

observées par Jirgensons ([2]), ce qui peut faire penser que la molécule a une forme plus déroulée. Dans le cas des γ-globulines, on ne note pas de différences significatives.

Outre l'effet du pH sur la cryoprécipitation, nous avons également précisé l'action de réducteurs tels que la cystéine puisqu'on sait qu'ils modifient la solubilité des protéines cryoprécipitables. Comme ces réducteurs produisent aussi une dépolymérisation, dans le cas des macroglobulines nous avons étudié l'influence de la cystéine sur la fraction la plus lente d'une cryoglobuline β_{2A} (Ve) présentant plusieurs constituants mis en évidence par ultracentrifugation ([3]). Ce constituant a été isolé par ultracentrifugation fractionnée; son coefficient de sédimentation s_{20w} était égal à 7 S; le poids moléculaire a été déterminé par la méthode de diffusion de la lumière : M = 180 000. Sous l'action de la cystéine en solution tampon à pH 7, on a observé la disparition du phénomène de cryoprécipitation à 4°, sans changement du poids moléculaire, ni du coefficient de sédimentation, donc sans changement significatif de la forme globale. Par suite de la rupture de liaisons disulfures intramoléculaires sous l'action des réducteurs, il doit y avoir un réarrangement de la structure de la molécule qui fait apparaître des groupes hydrophiles.

Le mécanisme de solubilisation pourrait être différent sous l'action des réducteurs de celui mis en jeu lorsqu'on modifie le pH.

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) A. B. LERNER et G. R. GREENBERG, *J. Biol.*, 162, 1946, p. 429.

([2]) B. JIRGENSONS, *Arch. Biochem. Biophys.*, 89, 1960, p. 48-52.

([3]) C. AUSCHER et S. GUINAND, *Clin. Chim. Acta* (sous presse).

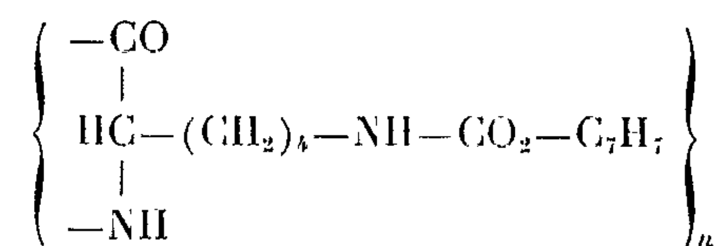
([4]) Les concentrations ont été mesurées par spectrophotométrie; la valeur du coefficient d'absorption que nous avons déterminé était $1/\varepsilon = 0,75$ par milligramme, millilitre et centimètre.

(*Laboratoire de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

BIOPHYSIQUE. — *Polymorphisme des polypeptides de synthèse : structure des différentes phases du système poly-*L-ε-*carbobenzoxylysine-diméthylformamide.* Note (*) de M. **Pedro Saludjian**, Mlle **Christiane de Lozé** et M. **Vittorio Luzzati**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie, au moyen de la diffusion des rayons X, le système poly-L-ε-carbobenzoxylysine : diméthylformamide, en fonction de la concentration en polypeptide. On reconnaît plusieurs phases, dont on établit la structure. La configuration du polypeptide est différente dans les différentes phases : hélice 3_{10}, hélice $3{,}6_{13}$ (α), hélice 4_{13} (ω).

Nous avons exposé, dans une Note précédente [1] les résultats de l'étude par diffraction centrale des rayons X des systèmes binaires formés par le poly-L-γ-glutamate de benzyle (PLGB) et certains solvants (diméthylformamide, pyridine, métacrésol). Nous avons mis en évidence les différentes phases qu'on rencontre dans ces systèmes, et nous avons établi leur structure. Il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude à d'autres polypeptides, et en particulier à la poly-L-ε-carbobenzoxylysine (PLCL) en solution dans la diméthylformamide (DMF), car ce système a été étudié au moyen de différentes techniques [2]. Rappelons la formule chimique de ce polypeptide :



L'échantillon utilisé dans ce travail nous a été fourni par Pilot Chemical Corp. (lot L 12, $M_w \approx 300\,000$). L'étude expérimentale a été effectuée au moyen de la diffusion des rayons X selon des techniques qui ont été décrites ailleurs [1] : diffusion centrale à l'échelle absolue dans le cas des solutions diluées et isotropes, et diffraction dans des chambres de type Guinier, à détection photographique, dans le cas des préparations liquide-cristallines et cristallines. Les concentrations sont définies par le rapport entre le poids du polypeptide et le poids de la solution.

Nous avons rencontré les phases suivantes :

Solution isotrope. — Cette phase est caractérisée, dans les diagrammes de diffraction des rayons X, par la présence d'un halo diffus qui entoure le faisceau incident. Nous avons étudié ces solutions à des concentrations comprises entre 2 et 5 %. Tout comme dans le cas du PLGB la forme des courbes expérimentales est typique d'une solution de bâtonnets rigides, et l'intensité diffusée est proportionnelle à la concentration. Dans ce cas on peut déterminer le rayon de giration R_c, autour de l'axe des bâtonnets, de la différence entre la densité électronique des bâtonnets et celle du solvant, et le paramètre A/c_e, égal au produit $\mu(1 - \rho_0\psi)^2$, où μ

est le nombre d'électrons par unité de longueur (1 Å) des bâtonnets, ρ_0 est la densité électronique du solvant (électrons par Å[3]), ψ est le volume spécifique partiel (électronique) du soluté dans le solvant (Å[3] par électron). Les valeurs de R_c et de $(\overline{A/c_e})$, relatives à une série de cinq expériences, sont : $R_c = 6{,}2$ Å, $(\overline{A/c_e}) = 3{,}559$. Le volume spécifique partiel du PLCL dans la DMF a été déterminé par des mesures picnométriques ([5]) : $\bar{v}_{25^\circ C} = 0{,}807\ \mathrm{cm}^3.\mathrm{g}^{-1}$, d'où l'on tire $\psi = 2{,}512$ Å[3] par électron. Avec ces valeurs numériques on obtient $\mu = 74{,}7$ électrons/Å. En admettant que la structure du polypeptide est hélicoïdale, on peut tirer de μ la valeur de h, distance entre deux monomères successifs, projetée sur l'axe de l'hélice : $h = n/\mu = 1{,}88$ Å (n est le nombre d'électrons d'un monomère). On retrouve donc dans les solutions diluées de PLCL la structure en bâtonnet, avec h voisin de 1,95 Å, que nous avons mis en évidence dans les solutions de PLGB [([1]), ([4])]. Cette valeur de h est en bien meilleur accord avec une structure hélicoïdale du type 3_{10} qu'avec l'hélice α. Ce résultat semble avoir été confirmé par l'analyse récente des données d'expériences hydrodynamiques ([5]).

Phase cholestérique. — Dans un domaine de concentration compris entre 25 et 40 % environ, les préparations sont spontanément biréfringentes et manifestent les remarquables phénomènes optiques, liés à la présence d'un pouvoir rotatoire exceptionnellement élevé, que Robinson a décrits dans un cas similaire ([6]) et que nous avions observés avec le PLGB ([1]). Les diagrammes de diffraction des rayons X contiennent une bande, qui s'affine à mesure que la concentration s'élève. Si l'on admet que la position du centre de la bande est celle de la première raie d'une maille hexagonale, les dimensions du réseau, et leur variation en fonction de la concentration, indiquent que la masse par unité de longueur du polypeptide est en bon accord avec la structure de l'hélice α ([1]) (*voir* ci-dessous).

Phase paracristalline. — A des concentrations encore plus élevées ($\sim 45\ \% < c < \sim 65\ \%$) on observe, dans les diagrammes de diffraction des rayons X, un ensemble de raies très fines, dont les espacements varient avec la concentration, tandis que leurs rapports se suivent dans l'ordre 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, etc. caractéristique des taches équatoriales d'un réseau hexagonal. La structure qui rend le mieux compte de ces observations est un assemblage hexagonal de bâtonnets longs et rigides séparés par le solvant ([1]). Nous avons montré que, dans ce cas, la position des raies de diffraction peut s'exprimer en fonction de la masse par unité de longueur des bâtonnets, de la concentration, de la densité du solvant et du volume spécifique partiel du soluté. On constate que les points expérimentaux sont en excellent accord avec ce modèle, la masse par unité de longueur du polypeptide étant celle de l'hélice α ($h = 1{,}5$ Å). Ce même résultat avait été obtenu avec le PLGB en solution dans la pyridine et le méta-crésol ([1]).

Phase quadratique. — Dans un domaine de concentration compris entre 80 et 90 % environ, on rencontre une autre phase, caractérisée par un ensemble de raies de diffraction. La position des raies varie avec la concentration, mais à toute concentration les espacements se suivent avec les rapports 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{5}$, etc., typiques des raies équatoriales d'un réseau quadratique. Dans un cliché, pris à basse température ($t = -34^\circ$C, $c \approx 80$ %) nous avons observé, en plus des raies équatoriales, plusieurs raies fines, bien que peu intenses, qui nous ont permis de déterminer les trois dimensions de la maille, ainsi que le groupe de symétrie (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

Poly-L-ε-carbobenzoxylysine (*solvant diméthylformamide*).

Concentration : 80 % environ; température : -34°C. Symétrie quadratique; groupe de symétrie $P4_12_12$ ou $P4_32_12$; dimensions de la maille élémentaire : $a = b = 25,52$ Å; $c = 5,36$ Å.

Plan réticulaire.	Intensité (*).	s (observé) (10^2 Å^{-1}).	s (calculé) (10^2 Å^{-1}).
110	ttF	5,50	5,54
200	F	7,80	7,84
220	tF	11,10	11,08
310	tF	12,41	12,38
400	ttf	15,71	15,66
330	tf	16,75	16,61
420	tf	17,53	17,53
101	f	19,03	19,05
111	f	19,49	19,46
201	tf	20,22	20,23
211	m	20,65	20,60
301	m	22,00	22,05
231	m	23,37	23,40

(*) Estimation visuelle : ttf, extrêmement faible; tf, très faible; f, faible; m, moyenne; F, forte; tF, très forte; ttF, extrêmement forte.

Le polypeptide adopte, dans cette phase, la structure de l'hélice 4_{13} (7) avec $h = 1,34$ Å. Une maille quadratique, de dimensions voisines de celle décrite ici, a été observée par les chercheurs du laboratoire de Courtaulds Ltd (8) dans des fibres de poly-L-aspartate de benzyle, après traitement thermique, et par Fraser et collaborateurs (9) dans des films orientés de poly-S-benzylthio-L-cystéine. Ces auteurs ont désigné par « forme ω » la configuration qu'adoptent les polypeptides dans cette phase quadratique.

Polypeptide sec. — Les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons préparés à partir de solutions de PLCL dans la DMF, séchées sous vide, contiennent plusieurs raies fines et intenses, correspondant aux taches équatoriales d'un réseau hexagonal, et quelques raies faibles et assez fines relatives aux autres plans du réseau réciproque. Les espacements de ces raies permettent de déterminer les dimensions de

la maille élémentaire (*voir* tableau II). Cette maille, qui avait été déterminée par Yakel pour ce même polypeptide ([10]), est typique de l'hélice α, avec 18 résidus en 5 tours, $h = 1{,}535$ Å ([11]).

TABLEAU II.

Poly-L-ε-carbobenzoxylysine, préparation séchée à partir d'une solution dans la diméthylformamide. Température ambiante.

Symétrie hexagonale; groupe de symétrie $P\,6_1$ ou $P\,6_5$;
dimensions de la maille élémentaire : $a = 16{,}76$ Å ; $c = 27{,}62$ Å.

Plan réticulaire.	Intensité (*).	s (observé) (10^2 Å^{-2}).	s (calculé) (10^2 Å^{-1}).
100	ttF	6,90	6,88
110	tF	11,95	11,92
200	tF	13,77	13,76
202	ttf	15,68	15,55
210	m	18,12	18,21
114	tf	18,80	18,75
300	f	20,60	20,66
115	tf	21,48	21,67
205	tf	22,50	22,74
106	ttf	22,90	22,78
220	tf	23,80	23,84
310	f	24,85	24,82
215	ttf	25,57	25,67
400	tf	27,53	27,55

(*) *Voir* tableau I.

(*) Séance du 29 avril 1963.

([1]) V. LUZZATI, M. CESARI, G. SPACH, F. MASSON et J. M. VINCENT, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 566.

([2]) J. APPLEQUIST et P. DOTY dans *Polyamino acids, Polypeptides and Proteins*, Stahmann Edit., Madison, The University of Wisconsin Presse, 1962, p. 161; E. DANIEL et E. KATCHALSKI, *Ibid.*, p. 183.

([3]) A. KOVACS et C. DE LOZÉ, Résultats non encore publiés.

([4]) P. SALUDJIAN et V. LUZZATI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4104.

([5]) G. SPACH, L. FREUND, M. DAUNE et H. BENOIT, 1963 (sous presse).

([6]) C. ROBINSON, *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 219.

([7]) L. BRAGG, J. C. KENDREW et M. F. PERUTZ, *Proc. Roy. Soc.*, A 203, 1950, p. 321.

([8]) E. M. BRADBURY, L. BROWN, A. R. DOWNIE, A. ELLIOTT, R. D. B. FRASER et W. E. HANBY, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 230.

([9]) R. D. B. FRAZER, T. P. MAC RAE et I. W. STAPLETON, *Nature*, 193, 1962, p. 573.

([10]) H. L. YAKEL, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 724.

([11]) Ce travail a bénéficié de l'aide de Olin Mathieson (*Chem. Corp.*), en dehors des subventions françaises.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

BIOPHYSIQUE. — *Modifications de structure provoquées par l'écoulement dans une solution concentrée, faiblement ionique, de DNA dénaturé par la chaleur.* Note (*) de M. **Pierre May** [1], présentée par M. Jacques Duclaux.

Une solution concentrée, faiblement ionique, de DNA dénaturé par la chaleur devient progressivement de plus en plus visqueuse lorsqu'on la soumet à l'action d'une vitesse de cisaillement modérée. Ce phénomène se rattache à un ensemble d'anomalies de viscosité qu'on explique par la formation, dans cette solution, d'une structure en agrégats. L'état d'agrégation des particules de polynucléotides dépend étroitement de la vitesse de cisaillement appliquée au système.

Eigner [2] a montré que le DNA dénaturé par la chaleur tend à former, en solution, des agrégats, d'autant plus facilement que la force ionique est plus grande et que la concentration en DNA est plus élevée. Cet auteur a signalé en outre que ces agrégats peuvent être rompus par une agitation mécanique, telle l'action d'une vitesse de cisaillement.

Nous avons observé un effet opposé : dans certaines conditions expérimentales, l'action d'une vitesse de cisaillement sur une solution de DNA dénaturé peut déterminer la formation d'agrégats.

Ainsi, peut-on observer, selon les conditions expérimentales, deux effets contraires de la vitesse de cisaillement : formation ou rupture d'agrégats entre particules de DNA dénaturé.

Nous avons réalisé deux types d'expériences qui permettent de comprendre que ces deux effets sont les aspects complémentaires d'un même phénomène : L'état d'écoulement intervient comme un facteur déterminant de la structure des solutions concentrées, faiblement ioniques, de DNA thermiquement dénaturé.

Principe du travail expérimental. — Une solution concentrée de DNA, faiblement ionique, est soumise à une dénaturation thermique. Sitôt après, on mesure sa viscosité en fonction du temps à une vitesse de cisaillement déterminée $\dot{\gamma}_0$, dans un viscosimètre rotatif et l'on observe l'évolution du système lorsqu'on change ultérieurement la vitesse de cisaillement de $\dot{\gamma}_0$ à $\dot{\gamma}_1$. On revient finalement à la vitesse $\dot{\gamma}_0$.

Matériel et méthode. — Nous utilisons un acide désoxyribonucléique hautement polymérisé de thymus de veau Choay, préparé selon la méthode de Kirby et déprotéinisé par le procédé de Sevag.

Nous préparons une solution de DNA à la concentration de 0,240 g pour 100 ml dans le tampon phosphate disodique 0,010 M, phosphate monopotassique 0,005 M, sel disodique de l'acide éthylènediamine tétra-acétique 0,001 M, pH 7,2.

Les mesures continues de viscosité sont effectuées dans un viscosimètre rotatif Epprecht « Rhéomat 15 F 3 » avec le système de mesure MSA à 25°C. L'entrefer de ce système est égal à 1,3 mm.

Nous dénaturons la solution de DNA en la chauffant à 100° pendant 10 mn, puis nous la refroidissons rapidement sous un courant d'eau froide.

Sitôt après, nous versons la solution dans le système de mesure et l'expérience commence (temps zéro).

EXPÉRIENCES. — Dès le temps zéro, nous faisons tourner le cylindre mobile du viscosimètre. Nous réglons la vitesse de cisaillement selon le tableau suivant :

Expérience n° 1.

	Temps.		
	De 0 à 15 h.	De 15 à 18 h.	De 18 à 28 h.
Vitesse de cisaillement......	$\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$	$\dot{\gamma}_1 = 303\ s^{-1}$	$\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$

Expérience n° 2.

	Temps.		
	De 0 à 15 h.	De 15 à 23 h.	De 23 à 28 h.
Vitesse de cisaillement......	$\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$	$\dot{\gamma}_1 = 15\ s^{-1}$	$\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$

Le viscosimètre permet de mesurer à chaque instant la tension de cisaillement de la solution (en dynes par centimètre carré).

Au cours d'une même expérience, nous mesurons la tension de cisaillement, tantôt avec la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_0$, tantôt avec la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_1$.

Dans ces conditions, nous désignerons cette tension par τ_0 et τ_1, respectivement. τ_0 et τ_1 sont des grandeurs distinctes, mais nous pouvons les représenter en fonction du temps, sur une seule figure pour l'ensemble d'une expérience.

Dans l'expérience n° 1 (*fig.* 1), la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_1 = 303\ s^{-1}$ est supérieure à $\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$.

Dans l'expérience n° 2 (*fig.* 2), la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_1 = 15\ s^{-1}$ est inférieure à $\dot{\gamma}_0 = 118\ s^{-1}$.

Remarque. — Nous avons contrôlé que la viscosité instantanée d'une solution témoin de DNA dénaturé, laissée au repos après la dénaturation thermique n'évolue que très lentement.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — L'examen des figures 1 et 2 nous permet de dégager les résultats suivants :

1° L'action de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ sur la solution de DNA dénaturé détermine en premier lieu une augmentation de τ_0 liée à la formation d'une structure en agrégats. Toutefois, τ_0 finit par atteindre une valeur limite, donc la structure atteint un état stationnaire E_0 lorsqu'on prolonge le régime d'écoulement $\dot{\gamma}_0$.

2° Le brusque changement de vitesse de $\dot{\gamma}_0$ à $\dot{\gamma}_1$ provoque une nouvelle modification de la structure de la solution.

En effet, sitôt établi le nouveau régime d'écoulement $\dot{\gamma}_1$, on observe que la tension de cisaillement τ_1 varie :

— Si $\dot{\gamma}_1 > \dot{\gamma}_0$, τ_1 décroît, comme le prouve la première expérience (*fig.* 1). L'élévation de la vitesse de cisaillement se traduit par une fluidification progressive de la solution.

Cette thixotropie correspond probablement à une rupture partielle des agrégats.

— Au contraire, si $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma}_0$, τ_1 croît comme on l'observe dans la deuxième expérience (*fig.* 2). La diminution de la vitesse de cisaillement se traduit par un accroissement progressif de la viscosité apparente de la solution.

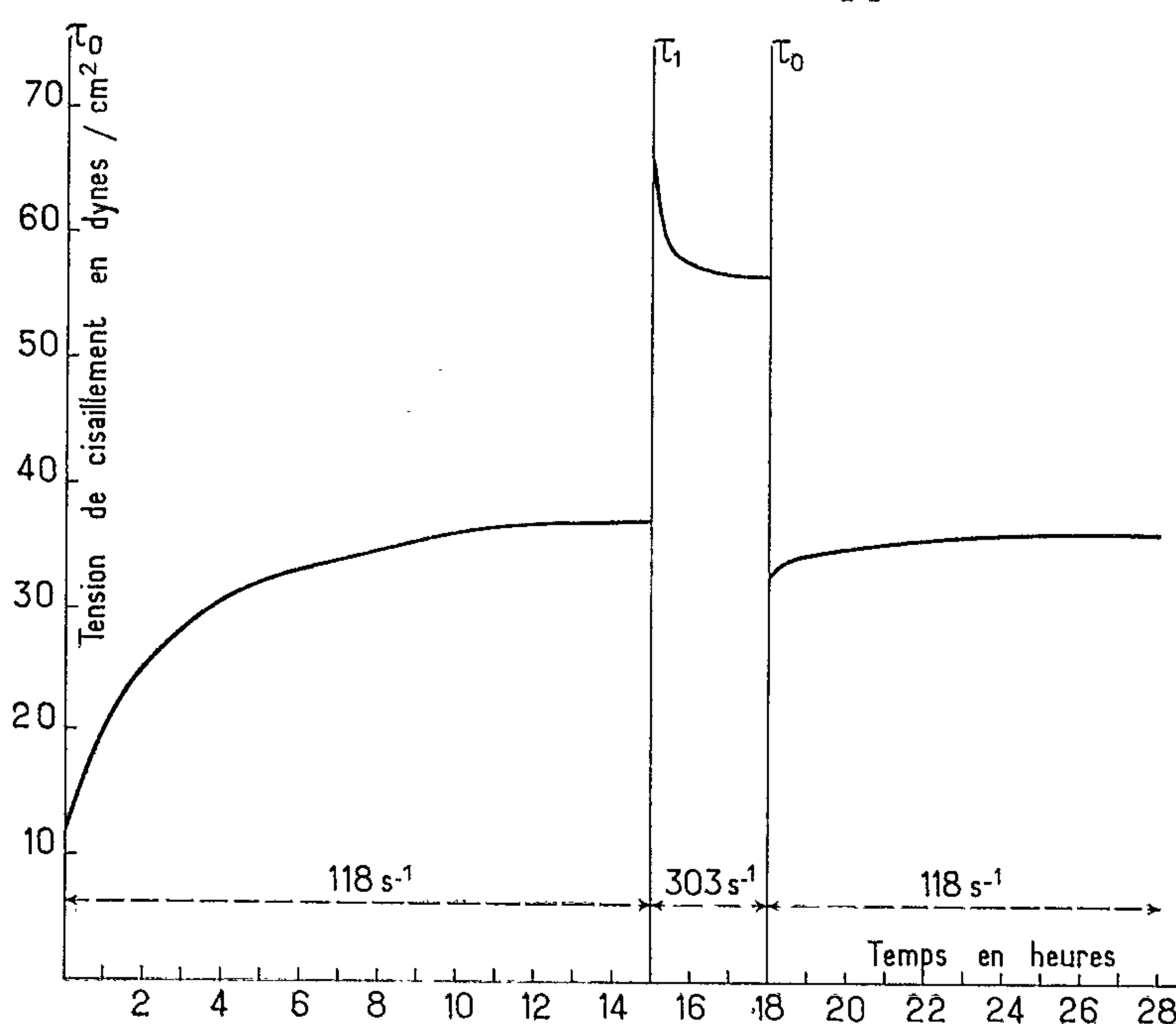


Fig. 1.

Cette « antithixotropie » doit correspondre à une modification de la structure dans le sens d'une agrégation plus importante.

Dans les deux cas, τ_1 tend vers une valeur limite correspondant à un nouvel état stationnaire E_1.

Le retour à la vitesse $\dot{\gamma}_0$ montre que la solution revient à l'état stationnaire E_0 (*fig.* 1 et 2).

Il importe de souligner deux points :

1° Les expériences décrites sont très reproductibles, sous réserve d'une stricte observation des conditions expérimentales, en ce qui concerne *la concentration* et *la force ionique* notamment.

2° Une solution de DNA dénaturée par la chaleur, puis traitée avec de la chymotrypsine, présente le même comportement viscosimétrique que la solution non traitée par l'enzyme. Les phénomènes rhéologiques décrits ne sont donc pas imputables à des traces de protéine.

Ces expériences montrent que la solution de DNA dénaturé présente le phénomène suivant : sa structure est modifiée par un écoulement lami-

naire; la vitesse de cisaillement détermine l'état d'agrégation des particules de polynucléotides qu'elle contient. Cette influence de l'écoulement sur l'état de dispersion a déjà été signalée pour d'autres systèmes et une théorie en a été proposée [(3), (4)].

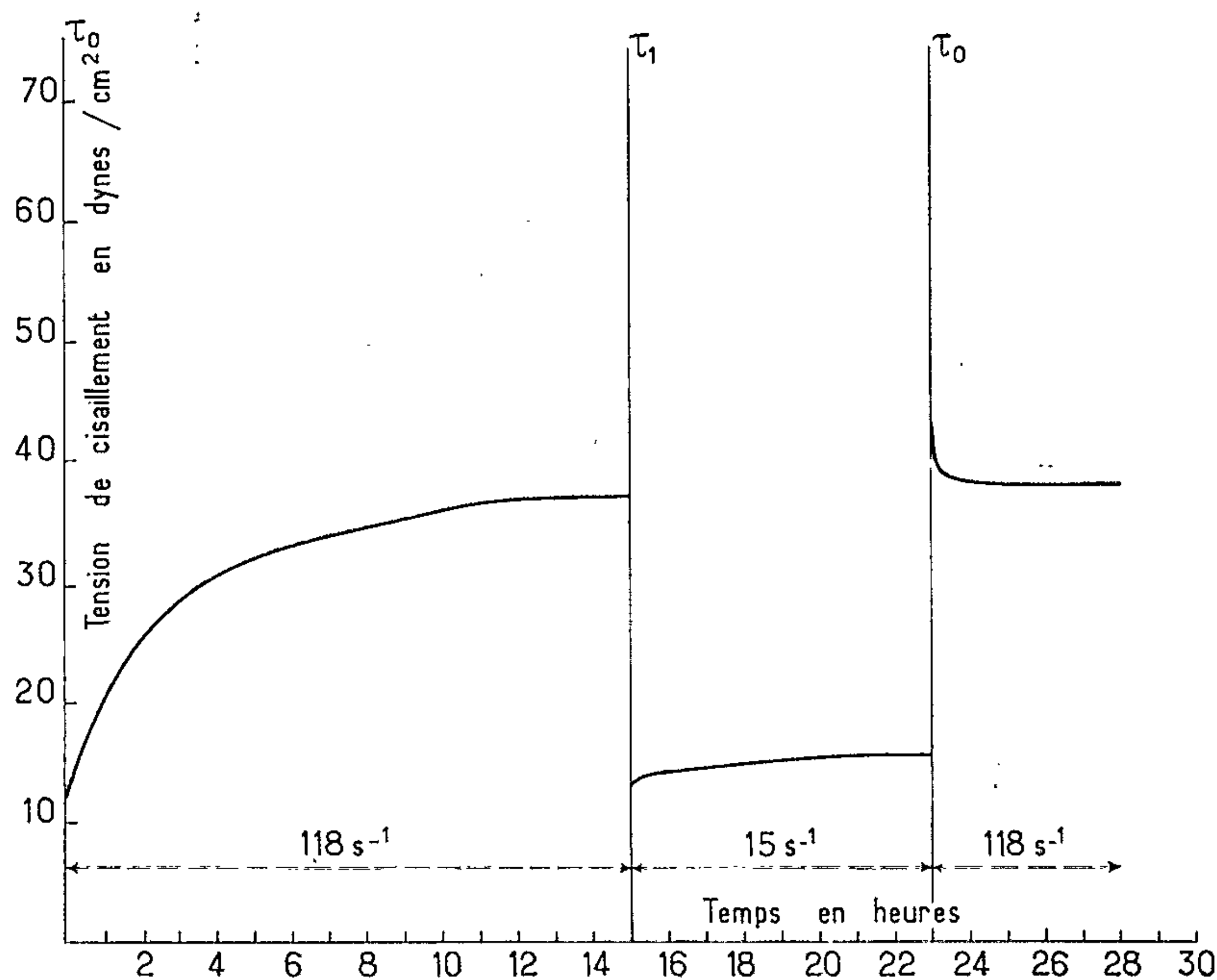


Fig. 2.

En conclusion, lorsqu'on soumet à un écoulement laminaire une solution concentrée, faiblement ionique, de DNA thermiquement dénaturé, on en modifie la structure. La vitesse de cisaillement appliquée au système conditionne étroitement l'état d'agrégation des polynucléotides dans la solution. Nous avons montré que, selon les conditions expérimentales, l'action de la vitesse de cisaillement détermine soit *la formation*, soit *la rupture d'agrégats*. Ces deux effets se présentent ici comme les aspects complémentaires d'un même phénomène que nous nous proposons d'utiliser pour préciser la nature et les propriétés physicochimiques de ces agrégats.

Ces recherches ont bénéficié de l'aide d'une subvention de la Caisse des Dépôts et Consignations.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle Janine Borde.

(2) J. EIGNER, *Doctoral thesis*, Harvard University Cambridge Mass., 1960, cité par ZIMM et KALLENBACH (5).

(3) M. JOLY, *Faraday Soc. Disc.*, 25, 1958, p. 150.

(4) M. JOLY, *Rheologica Acta*, 2-3, 1958, p. 180.

(5) B. H. ZIMM et R. R. KALLENBACH, *Annual Review of Physical Chemistry*, 13, 1962, p. 191.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif, Seine.*)

BIOCHIMIE. — *Contribution à l'étude des stérols du plancton méditerranéen.* Note (*) de MM. **Christian Baron** et **Jean-Luc Boutry**, présentée par M. René Fabre.

Analyse chromatographique de l'insaponifiable de plancton, comparaison de celui-ci avec 12 stérols de références. Réactions de Rosenheim et Liebermann-Burchard. Étude en spectrographie ultraviolette.

La plupart des travaux récents relatifs au plancton sont axés sur des problèmes d'écologie [1], de consommation d'oxygène [2], de composition en ions métalliques [3], de composition biochimique [[4], [5]], d'étude lipidique [6] et vitaminique [7]; parmi les travaux ayant trait à l'étude des stérols du plancton, citons le récent travail suédois [8], et en France rappelons l'antériorité de R. Fabre, G. Belloc et H. Simonnet qui étudièrent l'insaponifiable planctonique cristallisé [9].

Nous avons travaillé depuis deux ans sur le nanoplancton littoral de la Méditerranée, et nous avons eu la chance d'apprendre à le pêcher sous la direction du Commandant G. Belloc, directeur honoraire de l'Institut Océanographique de Monaco, Suivant ses directives et avec l'aide des équipages du *Winnaretta Singer* et de la *Physalie*, nous avons pêché du nanoplancton avec deux filets ayant les cotes suivantes : diamètre, 51 cm; longueur, 2,10 m; tergal, maillage n°s 10 et 16.

L'examen microscopique du plancton récolté nous conduit aux proportions suivantes : crustacés isopodes amphipodes (80 %), crustacés ostracodes (10 %), œufs divers (5 %), débris végétaux (2 %), indéterminé (3 %).

Dès la récolte, le plancton essoré (70 g) est broyé, puis saponifié par la potasse alcoolique (50 %) sous atmosphère d'azote durant 4 h. La phase organique obtenue est lavée, puis soumise à deux extractions successives, la première faite par l'éther de pétrole fraîchement distillé, la seconde par le chloroforme distillé.

Ces deux phases d'extraction ont été évaporées sous vide, la phase éthérée a laissé déposer un produit (que nous appellerons A), jaune brun, d'odeur âcre; la phase chloroformique a libéré un résidu rouge vermillon, d'odeur rance, que nous désignerons par B.

La composition du plancton traité nous a poussés à comparer ces résidus d'extraction à ceux obtenus de la même manière à partir de langoustines fraîches, d'où nous avons tiré deux « insaponifiables », nous désignerons par A' celui provenant de la phase éthérée, par B' celui extrait par la phase chloroformique.

Ces extraits insaponifiables ont été étudiés en chromatographie sur couche mince (1/4 mm) de gel de silice suivant deux systèmes :

a. en prenant pour phase éluante : acétate d'éthyle (30 %) et cyclohexane (70 %), ou acétate d'éthyle (15 %) et cyclohexane (85 %);

b. en imprégnant les plaques par l'éther de pétrole à 5 % de nujol et en utilisant pour phase migrante le méthanol saturé de nujol.

Toutes ces chromatographies ont été faites à 30°C à l'abri de la lumière, la migration a été limitée à 10 cm, la phase éluante à 200 ml; la ligne de départ a été placée à 2 cm du bord inférieur de la plaque, les quantités d'échantillons déposées variant de 5 ou 10 μg pour les références à 32 et 100 μg pour les résidus A, A', B, B'. La révélation a été faite par $SbCl_3$ dans $CHCl_3$ anhydre.

a. Avec le premier système éluant dans les proportions : acétate d'éthyle (30 %), cyclohexane (70 %) nous avons obtenu les R_f et les teintes suivantes :

(r, rose; v, violet; j, jaune; b, brun; m, mauve; n, néant).

Cholestérol	0,64 r			Chol. + lan.	0,64 r	0,82 j		
β-sitostérol	0,65 r			7C + lan.	0,61 v	0,82 j		
Stigmastérol	0,64 v			7C + lan. + A	0,61 v	0,66 r	0,82 j	
Lanostérol	0,81 j			β-sito. + A	0,65 r			
7-déhydrochol (= 7C)	0,60 v			Stigma. + A	0,64 v			
Phytostérol	0,64 r			Lan. + A	0,64 r	0,83 j		
Vitamines D_2	0,68 b			Lan. + A'	0,64 r	1 r	0,85 j	
» D_3	0,69 b			Vitamines D_2 + A	0,64 r	0,70 b		
A	0,64 r			» D_3 + A	0,64 r	0,71 b		
B	n			Phyto. + A	0,65 r			
B'	n			7C + A	0,61 v	0,65 r		
A'	0,64 r	1 r		A + 7C + D_2 + lan.	0,61 v	0,65 r	0,71 b	0,85 j
A + A'	0,64 r	1 r		A + D_2 + lan. + β-sito	0,65 r	0,71 b	0,85 j	
Chol. + A	0,64 r			A + D_3 + phyto. + stigma.	0,67 m	0,72 b		
Chol. + A'	0,64 r	1 r		7C + D_3 + lan. + chol.	0,61 v	0,66 r	0,72 b	0,85 j
Vitamines D_2 + A'	0,72 b	0,64 r	1 r	7C + D_3 + lan. + β-sito.	0,61 v	0,66 r	0,72 b	0,85 j
				7C + D_3 + lan. + stigma	0,61 v	0,66 r	0,72 b	0,85 j

Avec le même système dans les proportions acétate d'éthyle (15 %), cyclohexane (85 %) on obtient un meilleur étalement des R_f sans une meilleure sélectivité :

Cholestérol	0,27 r	β-sitostérol	0,27 r	7C	0,24 v
Stigmastérol	0,27 v	Lanostérol	0,45 j	A	0,27 r

b. Avec le second système, nous avons obtenu

Cholestérol	0,62 r	Lanostérol	0,55 j	7C	0,69 m	
Stigmastérol	0,62 r	Vitamine D_2	0,72 b	Vitamine D_3	0,71 b	
β-sitostérol	0,35 à 0,67 r	A	0,62 r	A'	0,21 r	0,63 r

Cholestérol + β-sitostérol	0,50 à 0,67 r	A + cholestérol	0,57 à 0,67 r
A' + cholestérol	0,20 r + 0,57 à 0,65 r	A + β-sitostérol	0,50 à 0,67 r
A' + β-sitostérol	0,20 r + 0,53 à 0,65 r		

D'autre part, après avoir plastifié la couche mince, et l'avoir analysée au lecteur de bandes, nous pouvons écrire les proportions suivantes :

	Broyat essoré (g).	Insaponifiable (mg).	Stéroïdes (mg).	R_f couleur.
Plancton	70	A = 167	48	0,27 r
Langoustines	260	A' = 400	200	144 mg : 0,28 r 56 mg : 0,87 r

(acétate d'éthyle, 15 % ; cyclohexane, 85 %)

La réaction de Liebermann-Burchard est positive sur A et A'. La réaction de Rosenheim est négative sur A et A'. Le spectre d'absorption de 2 100 à 4 500 Å nous montre un léger pic à 2 700 Å pour A', rien de particulier pour A de 2 200 à 4 500 Å ; pour A et A' on note un pic très net à 2 170 Å, pic exactement superposable à celui du cholestérol de référence. Le spectre a été pris dans le dioxane purifié à la concentration de 400 μg/ml.

Ce corps n'est ni un carotène, ni une vitamine A, sans quoi nous aurions obtenu des taches bleues intenses avec $SbCl_3$.

A la suite de Ng. Johnson et T. Levring, de R. Fabre et H. Simonnet, les résultats précédemment exposés nous permettent de dire que le plancton marin contient un corps se comportant comme le cholestérol en chromatographie sur kieselgel, ayant un spectre ultraviolet voisin, ayant une réaction de Liebermann positive. Ce corps se comporte comme un stérol dont le noyau B ne possède pas de doubles liaisons conjuguées.

Parallèlement, les langoustines semblent contenir deux corps se comportant comme les stérols en chromatographie sur kieselgel, l'un d'eux semble être le même que le « stérol » du plancton, l'autre n'est semblable à aucun des 12 corps de référence que nous avons examinés ; son spectre ultraviolet montre un pic à 2 700 Å comme le 7-déhydrocholestérol.

Nous n'avons décelé aucune trace de vitamine A ou de carotène en chromatographie, singularité à rapprocher du travail de C. E. Lane [7].

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) F. BERNARD, *Ann. Inst. Océanogr.*, 17, n° 6, 1938, p. 349-406.
(2) F. P. FANNIER, *Acta Cient. Venezolana*, 8, n° 7, 1957, p. 148-161.
(3) J. B. MULLIN et J. P. RILEY, *J. Marine Res.*, 15, 1956, p. 103-122.
(4) O. I. TSKHOMELIDZE, *Soobshcheniya Akad. Nauk Gruzin S. S. R.*, 21, n° 2, 1958, p. 147.
(5) W. G. JAFFE, *Arch. Venezolanos nutric.*, 9, 1959, p. 147-158.
(6) M. SAIKI et T. MORI, *Bull. Japon. Soc. Sc. Fish.*, 1956.
(7) C. E. LANE, *Science*, 3, 1950, p. 471-472.
(8) NG. JOHNSON et T. LEVRING, *Svenska Hydrografisk Biol. Komm. Skrifter. Ser.*, 3, n° 3, 1947, 7 pages.
(9) R. FABRE, G. BELLOC et H. SIMONNET, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 160.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Dijon.)

CHIMIE BIOLOGIQUE.— *Action de la callicréine sur la caséine κ de Vache.* Note (*) de MM. **Pierre Jollès, Charles Alais** et Mme **Jacqueline Jollès** (1), présentée par M. Georges Champetier.

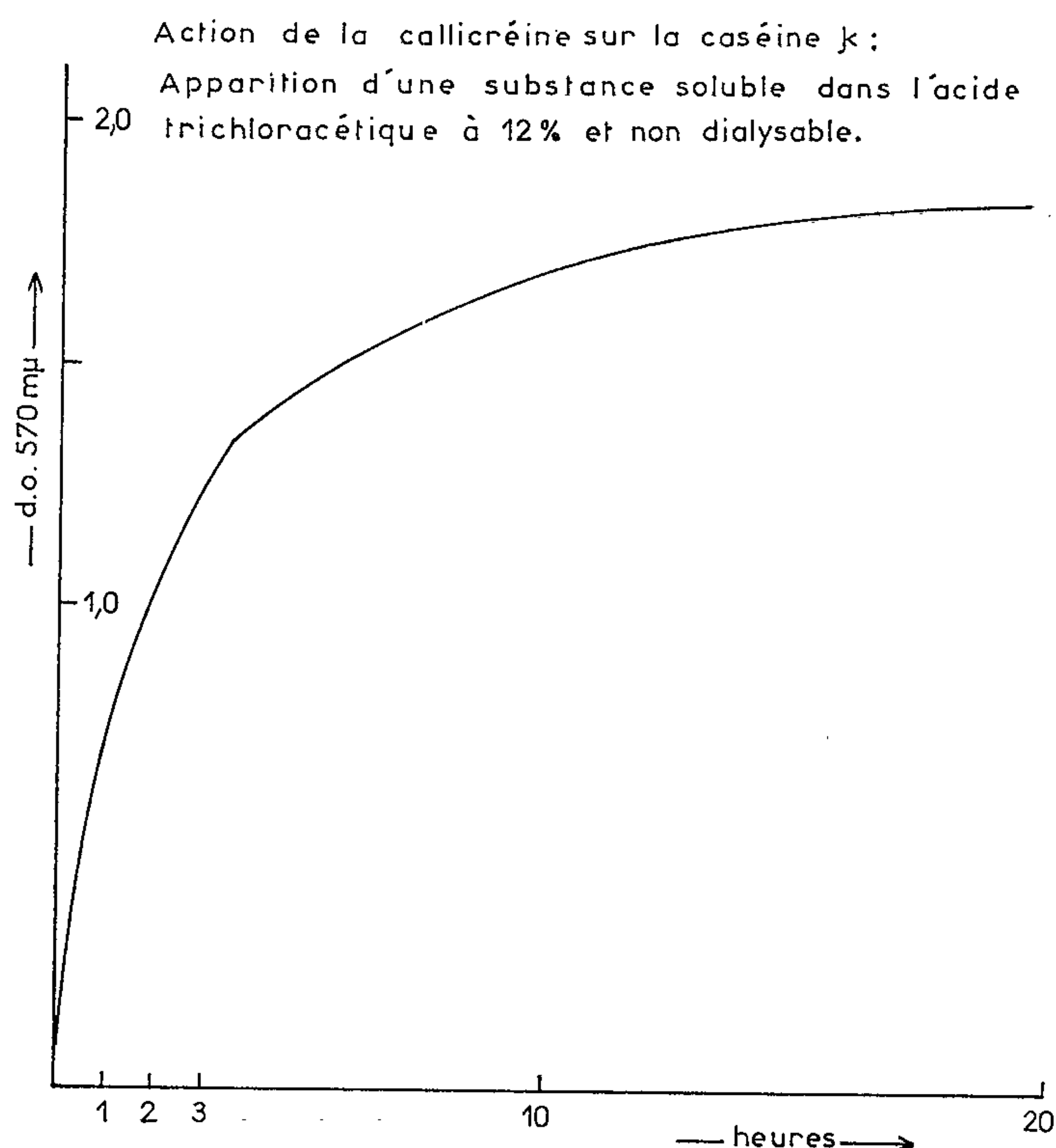
Au cours de l'action de la callicréine sur la caséine κ, il se forme une substance soluble dans l'acide trichloracétique à 12 % et non dialysable, analogue mais non pas identique au caséinoglycopeptide obtenu par action de la présure.

Des études antérieures ont montré que la caséine κ est le vrai substrat de la réaction primaire de la présure sur la caséine [(2), (3)]. Au cours de la réaction effectuée à pH 6,8 même en l'absence de calcium, il se forme un précipité appelé paracaséine κ et le surnageant contient une substance soluble dans l'acide trichloracétique et ne dialysant pas : il s'agit du caséinoglycopeptide κ [(3), (4)]. Son poids moléculaire est de l'ordre de 8 000 et sa teneur en glucides de 28,7 %; il contient les acides aminés suivants (les rapprots moléculaires sont indiqués entre parenthèses) : Asp (4), Thr (9), Ser (6), Glu (9), Pro (7), Gly (1), Ala (5), Val (5), Ileu (5), Leu (1), Lys (3). Ce même caséinoglycopeptide a pu être obtenu par action de la pepsine sur la caséine (5).

Une substance analogue mais non pas identique à ce caséinoglycopeptide est formée au cours de l'action de la callicréine (isolée du pancréas de porc) sur la caséine κ. On fait agir à 37° et dans 12 ml d'une solution tampon de phosphates (pH 6,8; 0,05 M) 2 mg de callicréine à 870 unités/mg sur 20 mg de caséine κ. Après différents intervalles de temps, on prélève des fractions aliquotes (0,5 ml) auxquelles on ajoute de l'acide trichloracétique jusqu'à une concentration finale de 12 %. Le précipité formé est éliminé par centrifugation. Le surnageant est dialysé pendant 24 h contre de l'eau distillée à 2°. La substance formée au cours de l'action de la callicréine — soluble dans l'acide trichloracétique à 12 % et ne dialysant pas — est déterminée par un dosage à la ninhydrine effectué après hydrolyse alcaline. Le rendement est de l'ordre de 8 %. La figure 1 rend compte de l'apparition de la substance en fonction du temps. L'action de la callicréine s'effectue dans les mêmes conditions à pH 7,5. Un essai témoin exécuté avec la même solution tampon, à pH 6,8, à 37°, et pendant 20 h mais sans addition de callicréine à la caséine κ, a permis de contrôler qu'aucune substance soluble dans l'acide trichloracétique n'est ainsi formée.

La substance soluble obtenue par action de la callicréine sur la caséine κ a été soumise à une première série d'analyses concernant sa composition en acides aminés, les rapports moléculaires étant indiqués entre paren-

thèses : Asp (4), Thr (9), Ser (6), Glu (9 ± 1), Pro (7), Gly (3-4), Ala (4), Val (4), Ileu (4), Leu (2), Phe (1), Tyr (1), Lys (3-4), His (1), Arg (1). Il ne s'agit ni de la caséine $\varkappa$ dont la composition a été déterminée récemment ([6]) ni de la paracaséine $\varkappa$ insoluble ([7]). Ici les teneurs en Thr et en Ileu sont supérieures respectivement à celles en Ser et Leu. Pour cette raison et aussi pour sa teneur faible en Gly et forte en Pro, cette substance formée au cours de l'action de la callicréine ressemble beaucoup



à celle formée au cours de l'action de la présure. Elle s'en différencie cependant nettement car elle contient un nombre plus grand de résidus d'acides aminés et en particulier des résidus de Phe, Tyr et Arg, trois acides aminés ne faisant pas partie du caséinoglycopeptide.

A la lumière du schéma provisoire de la caséine $\varkappa$ ([7]), il apparaît que la callicréine scinde des liaisons différentes de celles sensibles à l'action de la présure; la nouvelle substance ainsi formée semble avoir un poids moléculaire plus grand que le caséinoglycopeptide dont elle contient une partie. De nouvelles analyses et la détermination des acides aminés terminaux préciseront ces données ainsi que le mode d'action de la callicréine vis-à-vis de la caséine.

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Anne Brochet.

([2]) D. F. Waugh et P. H. von Hippel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4576.

([3]) P. Jollès, C. Alais et J. Jollès, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 309.
([4]) C. Alais et P. Jollès, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 315.
([5]) W. Habermann, H. Mattenheimer, H. Sky-Peck et H. Sinohara, *Chimia*, 15, 1961, p. 339.
([6]) P. Jollès, C. Alais et J. Jollès, *Arch. Biochem. Biophys.*, 98, 1962, p. 56.
([7]) P. Jollès, C. Alais et J. Jollès, *Biochim. Biophys. Acta*, 69, 1963, p. 511.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris, 6*e
et *Station Centrale de Microbiologie et Recherches laitières, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la mise au point d'une méthode ampérométrique de dosage séparé de la cystéine et du glutathion dans un mélange.* Note (*) de M. **Pierre Gadal**, présentée par M. Raoul Combes.

La méthode décrite est basée sur la différence de réactivité du glutathion et de la cystéine vis-à-vis du glyoxylate de sodium.

La méthode ampérométrique de détermination des groupements sulfhydrylés est très utilisée; elle ne convient cependant qu'au titrage global des RSH du milieu et ne permet pas de les doser individuellement. Dans cette Note, je mettrai à profit la grande réactivité de la cystéine vis-à-vis du glyoxylate pour décrire une méthode de dosage séparé de cet acide aminé et du glutathion contenus dans un mélange.

Principe de la méthode. — Si l'on fait réagir, en milieu neutre ou alcalin, du glyoxylate de sodium sur une solution de glutathion et de cystéine, seul ce dernier composé se combine au glyoxylate et l'on peut doser le glutathion restant. La quantité de cystéine est égale à la différence entre la teneur en thiols totaux (déterminée par un essai préliminaire) et la teneur en glutathion.

Matériel et réactifs. — Le glyoxylate de sodium est préparé au laboratoire selon la méthode préconisée par Radin et Metzler ([1]). Pour les titrages ampérométriques j'ai utilisé une électrode de platine tournante de fabrication « Metrohm », reliée au système d'enregistrement du polarographe « Radiometer type P 03 M ».

Une étude préliminaire m'a permis de préciser les points suivants :

— A 38°, pour des valeurs du pH comprises entre 7 et 10, après 5 mn de contact, la totalité de la cystéine se combine au glyoxylate pour une valeur du rapport

$$\frac{\text{concentration en glyoxylate}}{\text{concentration en cystéine}} = 5.$$

— Une concentration en glyoxylate égale ou supérieure à cinq fois la concentration en glutathion entraîne une légère diminution de la quantité de tripeptide dosé. On pallie cet inconvénient en traçant une courbe étalon de dosage du glutathion en présence de glyoxylate. Pour cela, on porte à 38°, 10 ml d'une solution tamponnée à pH 9,2 contenant 500 µM de glyoxylate de sodium et des quantités variables (comprises entre 100 et 20 µM) de glutathion. Après 5 mn de contact, on prélève 1 ml de cette solution qu'on titre par le nitrate d'argent ([2]). Lors de ce titrage on prendra soin d'effectuer l'addition du réactif toutes les 10 s. Les résultats obtenus ont servi à tracer la courbe 2 de la figure 1.

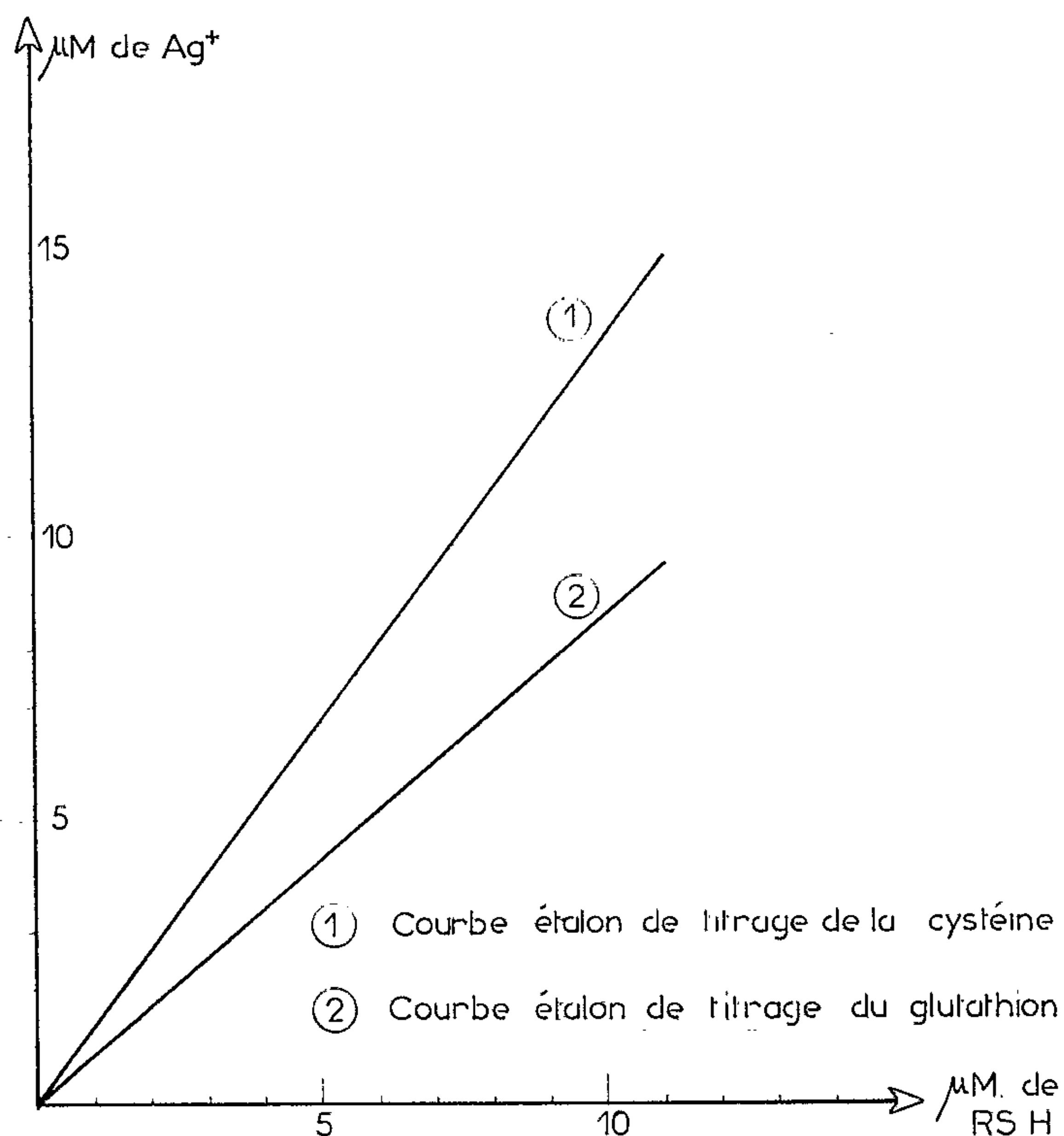
— Le composé d'addition entre l'acide glyoxylique et la cystéine (acide thiazolidine-2.4-dicarboxylique) est instable, au contact du nitrate

d'argent il subit une argentolyse avec libération de cystéinate d'argent. Cette décomposition provient du fait que l'acide thiazolidine-2.4-dicarboxylique existe en équilibre avec ses constituants :



Acide thiazolidine-2.4-dicarboxylique ⇌ cystéine + acide glyoxylique.

Cette action du nitrate d'argent peut être rendue négligeable en effectuant le dosage rapidement afin de réduire le temps de contact entre le réactif et le composé d'addition, et en ajoutant 5 ml de sulfite de sodium M/2 au tampon ammoniacal utilisé lors du titrage.



Mode opératoire. — On porte à 38°, 2 ml d'une solution renfermant des quantités variables de glutathion et de cystéine auxquels on ajoute 2 ml d'une solution renfermant 100 mM/par litre de glyoxylate. Après 5 mn de contact, on prélève 2 ml qu'on titre par le nitrate d'argent en présence de 5 ml de sulfite de sodium M/2. La durée totale de ce dosage ne doit pas excéder 4 mn. Le nombre de micromoles de Ag^+ (X_2 du tableau ci-après) nécessaires pour atteindre le point d'équivalence, reporté sur la courbe 2 de la figure 1, permet de déterminer la quantité de glutathion contenue dans la prise d'essai.

Dans un essai parallèle, on remplace la solution de glyoxylate par 2 ml d'eau distillée, les X_1 μM de NO_3Ag nécessaires pour atteindre le point d'équivalence correspondent à la somme cystéine + glutathion. La cystéine a donc consommé pour son titrage :

$$X_1 - X_2 = X_3 \ \mu M \text{ de nitrate d'argent.}$$

Si l'on reporte X_3 sur la courbe étalon de la cystéine (courbe 1, *fig.* 1) on obtient la quantité de cystéine présente dans le milieu.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau ci-dessous :

			μM de cystéine		μM de glutathion	
X_1.	X_2.	X_3.	théor.	expér.	théor.	expér.
21,75	8,4	13,35	10	9,9	10	9,9
20,5	6,9	13,4	10	9,9	8	8,1
18,25	5,0	13,2	10	9,8	6	6
14,5	1,6	12,9	10	9,6	2	1,9
21,9	8,5	13,4	10	9,9	10	10
18,7	8,4	10,3	8	7,9	10	9,9
16,8	8,5	8,3	6	6,1	10	10
11,5	8,5	3	3	2,1	10	9,9

Conclusion. — La méthode est utilisable dans tout le domaine de l'ampérométrie, cependant il convient d'effectuer le titrage rapidement et en présence de sulfite afin de réduire au minimum l'argentolyse du composé glyoxylate-cystéine instable.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) N. S. RADIN et D. T. METZLER, *Biochemicals Preparations*, W. W. Westerfield, 4, 1955, p. 60.

(2) I. M. KOLTHOFF et W. STICKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1952.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PARASITOLOGIE. — *Description d'une nouvelle Filaire, intermédiaire entre les deux sous-familles* Diplotriæninæ *et* Dicheilonematinæ. Note (*) de M. **Carlos Díaz-Ungría**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Un travail d'Anderson (1) a mis en évidence les affinités entre les deux sous-familles *Dicheilonematinæ* Wehr., 1935 et *Diplotriæninæ* Skrjabin, 1916 que l'auteur réunit dans la nouvelle famille des *Diplotriænidæ*.

La Filaire que nous décrivons ici apporte une confirmation précise à ce point de vue, car elle présente des caractères intermédiaires entre les deux sous-familles et semble permettre de préciser l'origine des « tridents », formations chitinoïdes particulières, caractéristiques des *Diplotriæninæ*.

La description porte sur trois mâles et quatre femelles, provenant des sacs aériens de *Rhytipterna simplex* (Licht.) (Passerif. Turdidés), récoltés par la mission Chauvency à Cayenne.

Description. — Corps long et mince, avec limite œsophago-intestinale visible à l'œil nu, car l'intestin est coloré en jaune. Tête avec quatre doubles paires de papilles sur le cycle externe et deux amphides latérales. Bouche petite, limitée par trois ébauches de lèvres. De chaque côté se détache une formation chitinoïde latérale, saillante en avant, dont l'extrémité apicale forme une lame simple et dont la base se divise en trois racines. En vue latérale, ces racines donnent l'impression d'être insérées sur la surface de la cuticule, mais la vue médiane montre qu'elles sont implantées en profondeur. Œsophage divisé en deux parties, l'antérieure musculaire courte, la postérieure beaucoup plus longue et plus large, surtout dans la portion terminale.

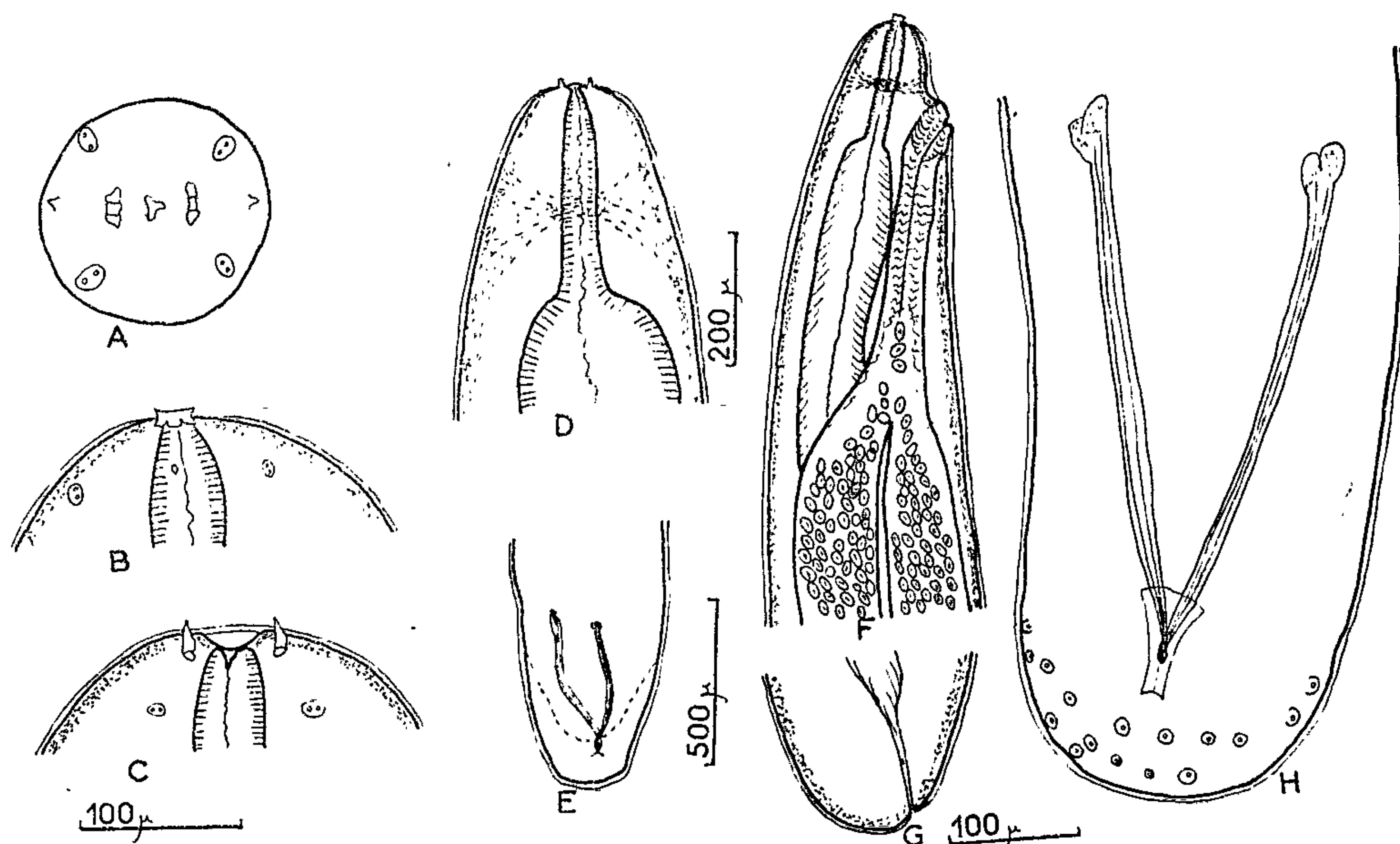
Mâle : Corps long de 26 à 32 mm, large au maximum de 520-550 μ. Œsophage total long de 6, 9-8 mm (partie antérieure, 315 μ), large au maximum de 0,330-0,340 mm. Anneau nerveux à 175-215 μ de l'apex. Extrémité postérieure courbée ventralement, avec surface ventrale plane et surface dorsale convexe. Queue longue de 63-78 μ, légèrement dilatée en spatule latéralement. Spicules pratiquement égaux, ne formant pas de spire; suivant les spécimens, ils mesurent 408 et 418 μ; 419 et 438 μ; 440 et 450 μ. Les papilles génitales sont toutes postcloacales et certaines constituent une série marginale. Nous avons pu déceler sur le matériel étudié neuf papilles à droite et sept papilles à gauche.

Femelle : Corps long de 64-73 mm, large au maximum de 700-800 μ. Longueur totale de l'œsophage : 7,2-8,25 mm (partie antérieure, 375 μ), largeur maximale : 280-310 μ. Anneau nerveux à 180-216 μ de l'apex. Opistodelphie. Vulve fortement musculeuse faisant saillie à 330-340 μ de l'extrémité antérieure et se continuant par un ovéjecteur long de

810-930 μ, dirigé postérieurement et se divisant en deux utérus parallèles. Anus subterminal. Œufs longs de 61-65 μ et larges de 38-40 μ.

Discussion. — A première vue, notre espèce peut être rapprochée de la sous-famille *Dicheilonemetinæ* puisque la tête possède des dents chitinoïdes saillantes et non des tridents.

Cependant, la structure génitale du mâle a de très grandes analogies avec celle des *Diplotriæninæ* (forme des spicules, dilatation en spatule du corps, répartition des papilles cloacales) et, en dehors des formations



A, tête, vue apicale; B, tête, vue latérale; C, tête, vue ventrale; D, extrémité antérieure du mâle, vue ventrale; E, extrémité postérieure du mâle, vue ventrale; F, extrémité antérieure de la femelle, vue latérale; G, queue de la femelle; H, détail de l'extrémité postérieure du mâle.

A, B, C : même échelle; E, F : même échelle; G, H, même échelle.

céphaliques, rien ne s'oppose à l'inclusion de l'espèce dans le cadre de cette sous-famille. La structure chitinoïde de la tête nous paraît ainsi pouvoir être interprétée comme étant à l'origine des formations énigmatiques en tridents des *Diplotriæna*; ces tridents dérivent donc d'une invagination des dents latérales des *Dicheilonematinæ* et ne sont pas des néoformations indépendantes.

Bien que pouvant être rapprochée du genre *Monopetalonema* Diesing, 1861 (*Dicheilonematinæ*) à cause des papilles céphaliques réparties en quatre doubles paires, notre Filaire doit être rangée dans les *Diplotriæninæ*. Nous proposons pour elle le nom de *Chabaudiella cayennensis* n. g., n. sp., et la définition suivante :

Chabaudiella n. g.

Diplotriæninæ : tête avec une paire latérale de formations chitinoïdes externes dont la pointe forme une lame simple et la base se divise en trois racines. Quatre doubles paires

de papilles céphaliques sur le cycle externe. Œsophage divisé en deux parties. Femelle opistodelphe avec vulve au niveau de la première portion de l'œsophage. Mâle avec extrémité postérieure obtuse, dilatée en spatule; spicules courts et égaux. Papilles post-cloacales nombreuses. Parasite des sacs aériens des oiseaux. Espèce type unique; *Chabaudiella cayennensis* n. g., n. sp.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) R. ANDERSON, *Bull. Soc. Zool. France*, 83, 1958, p. 144.

(*Laboratoire de Zoologie, Vers, du Muséum d'Histoire naturelle, 57, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Distribution de la lysogénie parmi les* Proteus *et les* Providencia. Note (*) de M. **Jean-François Vieu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La lysogénie a été observée chez 67,5 % des *Providencia* et chez 2,7 % des *Proteus rettgeri*. Il existe une lysogénie réciproque entre les deux genres. Ces résultats et ceux qui figurent dans la littérature sont rassemblés pour dresser un premier tableau de la distribution de la lysogénie parmi les différents genres de la tribu des *Proteæ*.

L'existence de la propriété lysogène chez les bactéries appartenant à la tribu des *Proteæ* a fait l'objet de plusieurs travaux au cours de ces dernières années. Elle a été démontrée chez *Proteus hauseri* [(2), (5), (7)] et chez *Proteus morganii* [(5), (6)]; c'est dans l'intention de compléter ces notions que nous avons entrepris l'étude de 36 cultures de *Proteus rettgeri* et de 80 cultures de *Providencia* que nous devons aux Docteurs P. Thibault et L. Le Minor de l'Institut Pasteur de Paris, au Docteur R. Buttiaux de l'Institut Pasteur de Lille et au Docteur W. Stenzel de l'Institut d'Hygiène de l'Université d'Heidelberg.

La lysogénie a été recherchée par trois méthodes : *a.* cultures en eau peptonée incubées 3 h 30 mn à 37°C avec agitation, puis filtrées sur bougies Chamberland L 3; *b.* cultures mixtes associant deux souches différentes et dont le filtrat est éprouvé sur chacune d'entre elles; *c.* irradiation par le rayonnement ultraviolet de cultures en phase exponentielle de croissance pour induire éventuellement la propriété lysogène.

Nous avons utilisé comme souches détectrices les 80 *Providencia* et les 36 *Proteus rettgeri* et, d'autre part, 30 *Proteus hauseri* (représentant les deux variétés *Proteus mirabilis* et *Proteus vulgaris*), 20 *Proteus morganii* et les souches types *Proteus* OX 19, OX 2, OXL et OXK, ainsi que *E. coli* K 12, *E. coli* B, *E. coli* 36 et *Sh. paradysenteriæ* Y 6 R.

En ce qui concerne les *Providencia*, 54 cultures se sont révélées lysogènes pour d'autres *Providencia*, soit 67,5 %. Les filtrats de ces cultures contenaient de 50 à 1.10^6 particules virales par millilitre, et dans plusieurs cas, ce titre a pu être augmenté de 100 à 1000 fois par induction [temps optimal d'irradiation : 60 à 90 s (8)].

Le spectre d'activité de ces bactériophages de lysogénie est assez variable : il peut s'étendre à de nombreuses cultures (jusqu'à 22 *Providencia*), ou bien se limiter fréquemment à une dizaine ou encore être réduit à une seule. Aucune culture n'était sensible à tous les phages isolés et 20 leur étaient totalement résistantes. Cependant, cette notion de résistance aux phages de lysogénie doit être précisée; en effet, au cours de la variation forme *smooth*-forme *rough*, nous avons rencontré chez les *Providencia* plusieurs éventualités dans l'évolution de leur sensibilité ou de leur résistance à ces phages : 1° apparition d'une résistance complète à tous les phages actifs

sur la forme *smooth*; 2° un bactériophage non lytique pour la forme *smooth* devient actif sur les formes de transition, mais cette activité disparaît lorsque le phage est mis en présence de la forme *rough*; 3° les phages qui lysent la forme *smooth* sont actifs au même titre sur la forme *rough*; 4° certaines souches de *Providencia*, totalement résistantes au premier abord sont en fait un mélange de variants dont la réceptivité aux phages n'est pas identique.

Signalons que quatre cultures appartenant au sérotype O 13 H 30 et considérées comme responsables de gastro-entérites infantiles ([4]) n'avaient pas les mêmes propriétés lysogènes. Par ailleurs, la recherche d'une activité des bactériophages de *Providencia* sur d'autres Entérobactéries a été négative à l'exception d'une souche de *Proteus rettgeri* sensible à un phage libéré par une culture de *Providencia*. Aucune image de lyse pouvant être due à l'élaboration de bactériocines par les *Providencia* n'a été observée au cours de ces expériences avec les souches types *E. coli* K 12, *E. coli* B, *E. coli* 36 et *Sh. paradysenteriæ* Y 6 R.

Les mêmes méthodes ont été appliquées à *Proteus rettgeri* et elles ont conduit à des résultats très différents des précédents : une seule culture (soit 2,7 %) a été trouvée lysogène pour *Proteus rettgeri*, mais six cultures (soit 16,6 %) ont donné des bactériophages lysant plusieurs *Providencia* et inactifs sur 36 *Proteus rettgeri*. Avec les autres cultures d'épreuve, nous n'avons pas isolé d'autres bactériophages.

Si l'on réunit ces données avec celles qui figurent dans la littérature, on constate qu'il est possible de dresser un premier tableau d'ensemble de la distribution de la lysogénie parmi les différents genres de la tribu des *Proteæ*.

Chez *Proteus hauseri* : la lysogénie est très répandue : sa fréquence a été évaluée à 50 % ([2]); mais cette proportion peut atteindre 80,6 % parmi les cultures appartenant à un même lysotype ([7]). Cette lysogénie existe non seulement entre les souches de la variété *Proteus mirabilis* et entre celles de la variété *Proteus vulgaris* ([5]), mais aussi entre les deux variétés, un *Proteus vulgaris* pouvant être lysogène pour un *Proteus mirabilis* ([2]). Plus de 25 % des *Proteus hauseri* sont lysogènes pour *Proteus* OXK ([7]), alors que les *Proteus rettgeri*, *Proteus morganii* et *Providencia* ne le sont pas. L'induction de la propriété lysogène par une dose convenable de rayonnement ultraviolet est possible, de même que chez *Proteus morganii* et *Providencia*. La constatation sur milieu gélosé d'un phénomène de Dienes témoignant d'un antagonisme entre les formes mobiles de deux cultures de *P. hauseri* migrant l'une vers l'autre, ne signifie pas *ipso facto* que l'une d'entre elles soit lysogène pour l'autre. La lysogénie de *Proteus hauseri* pour d'autres Entérobactéries n'a pas à notre connaissance été encore démontrée et c'est seulement entre des *Proteus hauseri* que des expériences de transduction de la résistance à la streptomycine et de conversion ont été tentées ([1]).

Chez *Proteus morganii :* la lysogénie pour d'autres cultures du même genre s'observe dans la proportion de 68,7 % ([6]). Cette fréquence de l'état lysogène et l'activité létale de la colicine H sur 58,3 % des *Proteus morganii* permettent de distinguer entre elles des cultures dont les caractères biochimiques et culturaux sont analogues. *Proteus morganii* non lysogène pour les *Providencia* et les autres *Proteus* et insensible à leurs bactériophages, paraît occuper ainsi une place particulière parmi les *Proteæ*; c'est ce que semblent confirmer les récentes recherches effectuées sur la composition du l'DNA des *Proteus hauseri, Morganella, Rettgerella* et *Providencia* ([3]).

Chez *Proteus rettgeri* et chez *Providencia :* nous complèterons ce que nous avons exposé plus haut en signalant qu'on a pu isoler un phrage de *Providencia,* actif sur *Proteus hauseri* ([8]) et en insistant sur l'intérêt d'une lysogénie réciproque entre *Proteus rettgeri* et *Providencia.*

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) J. N. COETZEE, *Nature,* 189, 1961, p. 946-947.

(2) J. N. COETZEE et T. G. SACKS, *Nature,* 184, 1959, p. 1340.

(3) S. FALKOW, I. R. RYMAN et O. WASHINGTON, *J. Bact.,* 83, 1962, p. 1318-1321.

(4) W. STENZEL, *Zbl. Bakt.,* I. O., 182, 1961, p. 178-183.

(5) U. TAUBENECK, *Zbl. Barkt.,* I. O., 185, 1962, p. 416-418.

(6) J. F. VIEU, *Ann. Inst. Pasteur,* 98, 1960, p. 769-772.

(7) J. F. VIEU et P. DUCREST, *Zbl. Bakt.,* I. O., 182, 1961, p. 49-56.

(8) Cette Note était déjà rédigée lorsque nous avons pris connaissance du récent travail de J. N. Coetzee (*Nature,* 197, 1963, p. 515-516) consacré à la lysogénie des *Providencia* et dont les conclusions sont sur plusieurs points en accord avec les nôtres.

(9) Lampe « Gallois ».

(*Institut Pasteur, Service de Bactériophages.*)

CANCÉROLOGIE. — *Action inhibitrice du radiophosphate de chrome colloïdal sur la leucose de Friend.* Note (*) de MM. **Jean-François Duplan, Claude Lévy, François Zajdela** et **André Chevallier**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'injection simultanée de radiophosphate de chrome ($^{32}PO_4Cr$) et de virus de Friend réduit de 88 à 22 % l'incidence de la leucémie provoquée par ce virus. Le $^{32}PO_4Cr$ est inefficace quand on l'inocule 5 jours après le virus.

Chez la Souris, certaines leucémies provoquées par des virus peuvent être prévenues par l'ablation ou la destruction d'organes hémopoïétiques. La thymectomie et l'irradiation X réduisent la fréquence des leucoses lymphoïdes spontanées ou provoquées par le virus de Gross [([1]), ([2])-([3]), ([4])]. La splénectomie s'oppose au développement des leucémies myéloïdes provoquées par le virus de Graffi ([5]). On sait que le virus de Friend est responsable d'une maladie du sang de type leucémique, caractérisée par la prolifération simultanée d'éléments hémoblastiques indifférenciés (cellules de Friend) et d'éléments érythroblastiques ([6]). Les foyers primitifs apparaissent précocement dans la rate puis dans la moelle osseuse et le foie. La splénectomie ([7]) modifie les symptômes hématologiques de la maladie, les cellules de Friend prenant alors naissance dans le foie. L'irradiation X, soit de la totalité du corps, soit de la rate seule, est dénuée d'effets appréciables sur la létalité ([8]). Il paraît logique de penser que l'insuccès de ces méthodes préventives est dû au fait qu'il existe des cellules cibles pour le virus ailleurs que dans la rate et que ces cellules sont relativement radiorésistantes. Dans cette hypothèse, l'utilisation d'un composé tel que le radiophosphate de chrome ($^{32}PO_4Cr$) colloïdal pouvait offrir de grands avantages. En effet il se fixe électivement dans la rate, la moelle osseuse, le foie et les poumons ([9]); le rayonnement β du ^{32}P provoque des radiolésions prononcées et durables de certains de ces organes tout en respectant l'intégrité de la peau, du tractus digestif et du thymus et, en général, de tous les organes qui ne contiennent pas de tissu réticuloendothélial. Avec les quantités de $^{32}PO_4Cr$ que nous avons utilisées, on peut évaluer à 1200 rad la dose reçue par la rate au bout de 26 jours. A part une hypoplasie transitoire du système hémopoïétique, la tolérance de l'organisme pour de telles irradiations est excellente et la mortalité imputable à l'effet du rayonnement β est nulle ou négligeable.

Les animaux utilisés sont des souris Swiss, mâles et femelles, provenant d'un élevage non homozygote. A l'âge de 30 jours, elles sont divisées en quatre groupes principaux. Le groupe I reçoit une injection intra-

péritonéale de 0,2 ml d'un extrait acellulaire vecteur du virus de Friend. Le groupe II est injecté avec l'extrait virulent par voie intrapéritonéale et, simultanément, par voie intraveineuse avec 0,2 ml environ d'une suspension colloïdale de $^{32}PO_4Cr$ dans le sérum de souris, ce qui correspond à 15 μC de ^{32}P. Dans le groupe III, la même dose de $^{32}PO_4Cr$ est inoculée 5 jours après l'injection du virus. Le groupe IV reçoit par voie intraveineuse 0,2 ml d'une suspension de PO_4Cr non radioactive. Aux souris du groupe V on inocule d'abord le virus de Friend puis 5, 10 et 17 jours après on injecte 10 μC de $^{32}PO_4Cr$. Ces animaux sont sacrifiés 48 h après l'injection du composé radioactif, c'est-à-dire 7, 12 et 19 jours après leur injection par le virus. Leurs organes sont fixés dans le Carnoy, inclus dans la paraffine, coupés à 5 μ; ces coupes servent à préparer des autoradiographies (émulsion K_5 Ilford). Une souris de chacun des groupes I et II est sacrifiée 6, 17 et 26 jours après le début de l'expérience. Un examen hématologique est pratiqué; les principaux organes intéressés par la maladie sont prélevés aux fins d'examen histologique.

Influence d'une injection de $^{32}PO_4Cr$ *sur la mortalité provoquée par le virus de Friend chez les souris Swiss.*

Traitement.	Nombre de souris inoculées.	Nombre de souris survivantes au 150e jour.	Survie moyenne (jours).
Virus seul (groupe I)	25	3 (12 %)	87
Virus + $^{32}PO_4Cr$ (groupe II)	24	19 (78 %)	87
PO_4Cr groupe (IV)	16	3(*) (19 %)	78

(*) Expérience arrêtée au 100e jour. Les trois survivants étaient indemmes des lésions caractéristiques de la maladie de Friend.

Le tableau ci-contre montre l'influence du phosphate de chrome, radioactif ou non, sur la mortalité des souris inoculées avec le virus de Friend. Cette mortalité est calculée 150 jours après l'infection par le virus; tous les animaux sont autopsiés au moment de leur décès ou, pour les survivants, au 150e jour, au moment de leur sacrifice. On voit que le $^{32}PO_4Cr$ inhibe très nettement le développement de la maladie de Friend. Le pourcentage des survivants qui est de 12 % chez les témoins du groupe I est de 19 % dans le groupe IV, et de 78 % dans le groupe II où le composé radioactif a été inoculé en même temps que le virus. La durée moyenne de survie des animaux leucémiques est sensiblement la même dans les trois groupes; les souris non leucémiques survivent au bout de 150 jours, à la fin de l'expérience. La similitude du taux de survie dans les groupes I et IV démontre que l'efficacité du traitement doit être attribuée à la radioactivité du $^{32}PO_4Cr$ et non à un éventuel blocage du système réticulo-endothélial par les particules colloïdales de ce composé.

L'examen des autoradiographies préparées avec les organes prélevés chez les souris du groupe V permet d'affirmer que : *a.* les particules radio-

actives sont surtout localisées dans les macrophages de la rate et du foie; *b*. l'inoculation du virus et le développement des foyers leucosiques ne modifient pas la répartition du radioélément.

Chez les souris du groupe I, l'examen des coupes histologiques montre l'envahissement progressif de la rate par les cellules de Friend et l'apparition plus tardive de petits foyers dans le parenchyme hépatique. Dans les coupes correspondantes provenant de souris du groupe II, les seules anomalies apparentes sont les radiolésions spléniques et à moindre degré, celles de la moelle et des ganglions lymphatiques. Aucun des organes examinés ne contient de cellules de Friend.

Les examens hématologiques mettent en évidence, dans le groupe I, au 26[e] jour, une hyperleucocytose (33 600), dans le groupe II une leucopénie (3 000 ou 5 000) jusqu'au 16[e] jour et une leucocytose normale au 26[e] (17 700). 26 jours après l'inoculation du virus, l'érythroblastose est comprise entre 1 et 5 % chez les animaux du groupe I; elle manque dans le groupe II.

L'étude histologique et hématologique confirme donc les indications fournies par la mortalité : le radiophosphate de chrome injecté en même temps que le virus de Friend inhibe l'action leucémogène de ce dernier.

Nous rapporterons brièvement les résultats correspondant au groupe III : ils ne concernent que la mortalité et portent sur un petit nombre d'animaux. Sur 14 souris inoculées avec le virus de Friend puis, 5 jours après, avec le $^{32}PO_4Cr$, 8 seulement ont survécu plus de 40 jours. Cette mortalité précoce semble due non aux radiolésions mais à la contamination de l'extrait *a*-cellulaire par le virus de l'hépatite épidémique de la Souris. Sur les 8 survivants 5 sont morts de la maladie de Friend entre le 48[e] et le 120[e] jour après l'inoculation du virus et 3 entre le 95 et le 105[e] jour sans présenter de lésions caractéristiques. Le $^{32}PO_4Cr$ se montre donc peu ou pas efficace lorsqu'il est injecté quelques jours après le virus. Ceci s'explique si l'on admet que le virus transforme immédiatement les cellules cibles en cellules de Friend et si les cellules de Friend sont peu radiosensibles.

Il est donc possible d'inhiber l'action leucémogène du virus de Friend à condition de provoquer la destruction ou, au moins des lésions réversibles graves d'une grande partie des cellules spléniques, médullaires et de certaines cellules du foie (système réticuloendothélial). Le radiophosphate de chrome colloïdal remplit les conditions requises pour atteindre cet objectif; il s'est montré doué d'une action inhibitrice indiscutable. Il semble peu probable que le virus lui-même soit atteint par les rayons ou que les cellules cibles soient toutes détruites. Il apparaît aussi qu'une fois transformées par le virus, les cellules cibles résistent à l'action du rayonnement β; on peut donc se demander si l'élément radiosensible n'est pas un des constituants cellulaires impliqués dans la transformation de la cellule par le virus.

(*) Séance du 6 mai 1963.
(1) D. P. Mc Endy, M. C. Boon et J. Furth, *Cancer Res.*, 4, 1944, p. 377.
(2) J. Reverdy, G. Rudali, J. F. Duplan et R. Latarjet, *Sang.*, 29, 1958, p. 796.
(3) J. F. Duplan, *Nouv. Rev. Fr. d'Hémat.*, 2, 1962, p. 551.
(4) L. Gross, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 100, 1959, p. 325.
(5) A. Graffi, *Fortschr. Exp. Tumorfors.*, 1, 1960, p. 112.
(6) D. Metcalf, J. Furth et R. F. Buffett, *Cancer Res.*, 19, 1959, p. 52.
(7) E. A. Mirand, J. G. Hoffman, J. T. Grace et P. J. Trudel, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 107, 1961, p. 824.
(8) J. F. Duplan et C. Lévy, *Bull. Cancer* (sous presse).
(9) A. Chevallier, G. Methlin et M. Jacques, *Path. Biol.*, 10, 1962, p. 1473.

(*Laboratoire Pasteur, Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 28 janvier 1963.)

Note présentée le 21 janvier 1963, de MM. *Peter Eberhardt*, *Giorgio Ferrara*, *Louis Glangeaud*, *Michel Gravelle* et *Ezio Tongiorgi*, Sur l'âge absolu des séries métamorphiques de l'Ahaggar occidental dans la région de Silet-Tibehaounine (Sahara central) :

Page 1126, 8e ligne en remontant, *au lieu de* $^{87}\text{Rb} : = 1,47.10^{-11}\,a^{-1}$, *lire* $^{87}\text{Rb} : \lambda = 1,47.10^{-11}\,a^{-1}$.

Page 1127, 2e ligne, *au lieu de* $\frac{^{40}\text{Ar rad.}}{^{40}\text{Ar tot.}}$, *lire* $\frac{^{87}\text{Sr rad.}}{^{87}\text{Sr tot.}}$.

» » 4e ligne, *au lieu de* $\frac{^{87}\text{Sr rad.}}{^{87}\text{Sr tot.}}$, *lire* $\frac{^{40}\text{Ar rad.}}{^{40}\text{Ar tot.}}$.

(*Comptes rendus* du 8 avril 1963.)

Note présentée le 1er avril 1963, de MM. *Henri Gourlaouen* et *Paul Pastour*, Condensation du trifluoroacétaldéhyde avec quelques composés à hydrogène mobile :

Page 3319, dernière ligne, *au lieu de* xanthènedione-1.7, *lire* xanthènedione-1.8.
» 3321, 3e ligne, *au lieu de* acétanilide, *lire* acétylacétanilide.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1963 (1).

(*suite et fin.*)

Contribution de l'Astronomie à la géophysique, leur importance en physique spatiale, par Pierre Bernard. Extrait du *Bulletin de la Société d'Astronomie populaire de Toulouse*, nº 449, janvier 1963; 1 fasc. 21,5 cm.

Effets microséismiques de la tempête du 1er décembre 1959, par Pierre Bernard. Extrait des *Cahiers océanographiques*, 15e année, nº 2, 1963; 10 pages (multic.) 27 cm.

Contribution à la connaissance du chondriome. Étude de ses modifications ultrastructurales pendant la spermatogenèse, par Jean André. Thèse. Clermont-Ferrand, Faculté des Sciences, série E, nº 37, 1961; 1 vol. 24 cm.

Encyclopédie biologique. LX. *Flore de l'Afrique du Nord*, par René Maire, publiée par les soins de Pierre Quézel. Vol. IX. *Dicotyledonæ : Archichlamydæ : Centrospermales. Caryophyllaceæ, sf. Paronychioideæ et Alsinodeæ.* Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1963; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Roger Heim).

Therapeutische Umschau, nº 8, XVIII, 1961. *Staub und Lunge*, von Corneille Heymans und Lucien Dautrebande; 1 extrait 21 cm.

Les laboratoires de pharmacologie des Universités belges, par Corneille Heymans. Extrait de *Le mouvement scientifique en Belgique*, 1961, t. V. Bruxelles, Imprimerie Robert Louis; 1 fasc. 24 cm.

Catecholamines and circulatory effects of electroshock, by Corneille Heymans, A. F. de Schaepdryver and Y. Piette. Extrait de *Perspectives in biology Cori, Foglia, Leloir, Ochoa.* Amsterdam, London, New York, Elsevier Publishing Company, s. d., 1 fasc. 24 cm.

Considérations sur l'interprétation des effets de l'électrochoc chez l'organisme réserpiné, par Corneille Heymans. Bruxelles, Imprimerie médicale et scientifique, 1962; 1 fasc. 24,5 cm.

Reserpine and cardiovascular centers, by Corneille Heymans, A. F. de Schaepdryver, G. R. de Vleeschhouwer, A. C. Taquini Jr. and J. B. Van der Schoot. Reprinted from *Proceedings of the first international pharmacological meeting*, vol. 8, 1962. Oxford, London, New York, Paris, Pergamon Press; 1 extrait 23 cm.

Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie, 1961, vol. CXXXIII, fasc. III-IV, p. 481 : *New studies on aerosols* XVI *degree of expansion of isolated Guinea pigs lungs according to the number of breaths carrying sympathomimetic aerosols*, by

(1) *Voir* page 3780.

LUCIEN DAUTREBANDE and CORNEILLE HEYMANS; vol CXXXVIII, fasc. I-II, 1962 : *Baroreceptive vasomotor reflexes arising from the thyroid artery in dogs*, by CORNEILLE HEYMANS, G. R. DE VLEESCHHOUWER and A. F. DE SCHAEPDRYVER. Gand, Secrétariat de la rédaction et Bruxelles, Office international de librairie, 1961; 2 fasc. 24 cm.

Id. Vol. CXXXIV, fasc. III-IV, 1961 : *5-hydroxytryptamine Levels in brain of mice pretreatred with α-methyl-dopa*, by J. G. LEROY. Vol. CXXXV, fasc. III-IV, 1962 : *Effects of various pharmacological compounds on the vagal induced lung constriction*, by A. BIANCHI and G. R. DE VLEESCHHOUWER. Vol. CXL, fasc. III-IV, 1962 : *Automatized micromethod for the potentiometric determination of cholinesterase activity*, by A. L. DELAUNOIS. *Brain amines and electroshock threshold*, by A. F. DE SCHAEPDRYVER, Y. PIETTE and A. L. DELAUNOIS. *5-hydroxytryptamine and noradrenaline Levels in brain of mice after nialamide*, RO-4-1530 *and* RO-4-2308, by J. G. LEROY and J. B. VAN DER SCHOOT. *Étude pharmacologique d'une phosphathioalkylamine*, par A. POCHET et G. R. DE VLEESCHHOUWER. Gand, Secrétariat de la rédaction et Bruxelles, Office international de librairie, 1962; 6 fasc. 24 cm.

Pharmacological effects on electroshock threshold, by A. L. DELAUNOIS, A. F. DE SCHAEPDRYVER and Y. PIETTE. Reprinted from *Excerpta medica*, International Congress Series, nº 48, containing abstracts of free communications read at the XXIIth international congress of physiological sciences, Leiden, September 10-17, 1962; 1 page 24 cm.

Hors du temps, par MICHEL SIFFRE. *L'expérience du* 16 *juillet* 1962 *au fond du gouffre de Scarasson par celui qui l'a vécue.* Préface de JACQUES BOURCART. Introduction de MARCEL BLEUSTEIN- BLANCHET, Paris, René Julliard, 1963; 1 vol. 20 cm.

Tables des fonctions thermodynamiques de Debye, préparées par PAUL A. GIGUÈRE et MAURICE BOISVERT. Laval, Québec, Les Presses de l'Université, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Route Annibal, par Sir GAVIN DE BEER, traduit de l'anglais par PIERRE CHAUVET. Édition revue et corrigée par l'auteur. Avant-propos du Général A. GUILLAUME. Paris, Londres, Édimbourg, Toronto et New York, Nelson, 1962; 1 vol. 18 cm.

On some Aspects of non-linear oscillations, by NICOLAS MINORSKY. Reprinted from *Studies in mathematical analysis and related topics*, nº 35, Stanford University Press; 1 fasc. 24 cm.

Academia nazionale dei XL. *Francesco Severi* (13 *aprile* 1879-8 *dicembre* 1961), de BENIAMINO SEGRE. Estratto dai *Rendiconti dell' Accademia nazionale dei* XL, serie IV, vol. XIII (85º dalla fondazione). Roma, 1963; 1 fasc. 27 cm.

British industries collaborative exponential programme. Vol. I : *Introduction exponential experiments on rods and tubes of natural uranium metal*; Vol. II : *Exponential experiments on enriched uranium metal rods and on chisters of uranium metal and uranium oxide rods;* Vol. III : *Fine structure experiments miscellaneous exponential experiments*, published by UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY; 3 fasc. 28 cm.

Académie des sciences de l'U.R.S.S. Section de Sibérie. Institut de l'écorce terrestre. *Crue à Shondianka sur le Baïkal le* 20 *juin* 1960. Moscou, 1963; 1 vol. 21 cm. (en langue russe).

Société des Naturalistes de Moscou. *Vladimir Ivanovitch Vernadsky* 1863-1945, par B. L. LITCHKOV. Moscou, 1948, 1 fasc. 25 cm (en langue russe).

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1963 (1).

Institut des parcs nationaux du Congo et du Rwanda. Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte. Fasc. 65. *Helminthes parasites* : 1. *Phasmidiens*, par Le Van Hoa; 2. *Aphasmidiens*, par Alain G. Chabaud et Le Van Hoa; 3. *Acanthocéphales*, par Yves J. Golvan. Fasc. 66. *Ticks*, by Carleton M. Cliford and George Anastos. Bruxelles, 1962; 2 vol. 28 cm.

Id. Exploration du Parc national de la Garamba. Mission H. de Saeger. Fasc. 30. *Caprinæ* (Coleoptera Lamellicornia), Fam. *Scarabæidæ*, by Maria C. Ferreira. Fasc. 31 : 1. *Alticinæ*, von Gerhard Scherer; 2. Genus *Zyras*, by Horace Last. Fasc. 32 : 1. *Henicocephalidæ*, par André Villiers; 2. *Eucnemidæ y Thrascidæ*, par Antonio Cobos; 3. *Bombyliidæ*, by John Bowden. Fasc. 33 : 1. *Achilidæ*, par Henri Synave; 2. *Endomychidæ*, by H. F. Strohecker; 3. *Heteroceridæ*, by Reinhold Charpentier; 4. *Chironomidæ*, par Paul Freeman. Fasc. 34. *Acari*. II, Fam. *Aceosejidæ*, by Gerald W. Krantz. Fasc. 35 : 1. *Cercopidæ*; 2. *Flatidæ*; 3. *Tropiduchidæ*, par Henri Synave. Fasc. 36. *Enteric bacteria from reptiles*, by Philomena A. Szafran. Bruxelles, 1962; 7 vol. 28 cm.

Id. *Contribution à la connaissance des lycaons au Parc national de la Kagera*, par Guy de Leyn. Bruxelles, 1962; 1 vol. 28 cm.

Université de Lvov. *Mécanique quantique*, par Abba E. Glaouberman. Publications de l'Université de Lvov, 1962; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Printemps silencieux, par Rachel Carson. Préface de M. Roger Heim. Traduit de l'anglais par Jean-François Gravrand. Paris, Éditions Plon, 1963; 1 vol. 21 cm.

Eurospace. Propositions pour un programme spatial européen. Paris, Union syndicale des industries aéronautiques et spatiales, 1963; 1 vol. 30 cm.

Ce qu'enseigne l'histoire de la médecine, par Marcel Florkin. Université de Paris, Palais de la découverte, série D 86, 1962; 1 fasc. 18 cm.

Ministère des Affaires étrangères. Direction générale des Affaires culturelles et techniques. *Rapport d'activité* 1962. Paris, 1963; 1 vol. 27 cm.

Sculptures de poissons d'Édouard-Marcel Sandoz, par Émile Schaub-Koch. Lisbonne, Institut de Coimbra, 1962; 1 vol. 26 cm.

Extraits des *Annales de la Société royale zoologique de Belgique*, t. 92, 1961-1962, fasc. 1, p. 183-186 : *Régulation anisosmotique extracellulaire. Régulation iso smotique intracellulaire et euryhalinite*, par Marcel Florkin; p. 187-190 : *Le pool intracellulaire des acides aminés libres de l'épithélium intestinal de la tortue grecque* Testudo hermanni *J. F. Gmelin*, par Michelle Baillien; p. 191-193 : *Étude des relations existant entre la synthèse des acides aminés à partir d'oses et de dérivées d'oses et les phénomènes osmorégulateurs au niveau de nerfs isolés de* Homarus vulgaris (*L.*), par R. Gilles; p. 195-198 : *Différenciation cellulaire et caractères de perméabilité*, par E. Schoffeniels; p. 199-201 : *La sécrétion de chitinase par la muqueuse gastrique isolée*, par G. Dandrifosse. Liège, Institut Léon Frédéricq; 5 tirages à part 24,5 cm.

Académie royale de Belgique. *Bulletin de la Classe des sciences*, 5e série, t. XLVIII, 1962 : *Un manuscrit de Schwann montrant que les* Mikroskopische Untersuchungen *constituent le premier volume d'une œuvre intitulée* : Theorie Zellen, *dont le second volume est constitué par une série de manuscrits encore inédits*, par Marcel Florkin. Bruxelles, Palais des Académies, 1962; 1 fasc. 25,5 cm.

(1) *Voir* page 4136.

Contribution à l'étude de la variabilité individuelle chez Tenebrio Molitor. II. *Longévité et fécondité de couples isolés*, par CHRISTIANE MOREAU et JEAN LECLERCQ, in *Bull. Soc. Royale des Sciences de Liège*, 32e année, nos 1-2, 1963, p. 157-173; 1 fasc. 24 cm.

Extrait de *J. Mol. Biol.*, t. 6, p. 175-181 : *Study of Genetic Targets with* Labelled Mutagens. *The action of Myleran on the resistance to streptomycin of* Chlamydomonas eugametos, by W. G. VERLY, A. DEWANDRE, J. and M. MOUTSCHEN-DAHMEN. Liège, Laboratoire des Isotopes, 1963; 1 fasc. 25,5 cm.

Extrait du *Bull. Soc. Chim. Belg.*, t. 72, 1963, p. 50-59 : *Synthèse de la* DL-*carnitine et de la bétaïne crotonique marquées au tritium*, par W. G. VERLY, P. A. FLAMÉE et CH. J. FALLAIS. Liège, Laboratoire des Isotopes; 1 extrait 24 cm.

Les Journées scientifiques du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. XI. *La nutrition chez les pœcilothermes*, 30-31 janvier, 1er et 2 février 1962. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1963; 1 vol. 23,5 cm.

Cinquante e piu' anni di una ipotesi : L'ipotesi dell'Ossi-metilene, di FRANCESCO CARLO PALAZZO. Estratto dai *Rendiconti dell'Accademia nazionale dei XL*, serie IV, vol. XIII (85° dalla fondazione). Roma, Accademia nazionale dei XL, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Annales d'histochimie. Vol. 7, suppl., 2, 1962. Comptes rendus du premier congrès international. *Histochimie physique.* Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 24 cm.

Projet du fonds spécial des Nations Unies relatif au Criquet pèlerin. Rapport sur l'avancement des travaux, no UNSF/DL/ES/3. *Prospection écologique. Études en Afrique occidentale. Observations sur les sols et la végétation en Mauritanie du Sud-Est et sur la bordure adjacente du Mali* (1959 et 1961), par P. AUDRY et CH. ROSSETTI. Rome, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, 1962; 1 vol. 28 cm.

Joseph-Louis Lagrange zum 150. Todestag des Gelehrten, von DIETER HERRMANN. Extrait de *Die Sterne*, t. 39, Heft 3-4. Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Chaîne de puissance « Azote 16 » sur le circuit de réfrigération de Mélusine*, par RAPHAËL TIBERGHIEN. Thèse. Rapport C. E. A., no 2211. Grenoble, Centre d'études nucléaires, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Monographies de Chimie minérale. Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, par G. CHARLOT et B. TRÉMILLON. *Représentation des équilibres de solubilités et utilisation des diagrammes*, par ROBERT BERTHON. *Polyanions et polycations*, par P. SOUCHAY. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 3 vol. 24,5 cm (présenté par M. Georges Champetier).

Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires). 110e famille. *Dichapétalacées*, par B. DESCOINGS. Paris, Firmin-Didot, 1961; 1 fasc. 25 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 MAI 1963.

PRÉSIDENCE DE M. Roger HEIM.

M. **Jean Lecomte** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

J'ai l'honneur de vous rendre compte, tant en mon nom personnel que pour nos confrères, MM. Georges Chaudron et Georges Champetier, des cérémonies, commémorant le Centième anniversaire de la naissance de notre Confrère Charles Moureu, où nous avions été délégués par votre Compagnie.

Un premier hommage a été rendu, le vendredi 17 mai, par la Municipalité de Pau, au parc Beaumont, devant la stèle portant le buste du grand chimiste. Le lendemain, samedi 18 mai, devant une autre stèle portant le même buste, avait lieu à Mourenx, à quelques pas de la maison natale de Charles Moureu, et aussi tout près de l'école communale qu'il fréquenta dans sa jeunesse. Une réception s'est tenue ensuite à Mourenx-Ville, dans cette étonnante cité, sortie de terre en deux ans, témoignage particulièrement frappant de la richesse apportée par le gaz de Lacq.

Notre confrère, M. Champetier, comme président de la Société chimique de France, a su magnifiquement retracer à Pau la prestigieuse carrière du grand disparu, en mettant aussi en lumière, avec beaucoup de bonheur, le rôle de premier plan qu'il avait joué lors de la première guerre mondiale — pour donner à l'industrie chimique de notre pays la puissance indispensable pour remporter la victoire — ensuite ses efforts, dans une vigoureuse campagne qu'il mena avec Maurice Barrès, pour développer la Recherche scientifique — campagne qui devait aboutir plus tard à la création du Centre national de la Recherche scientifique — et enfin son rayonnement sur le plan international qui permit la fondation de l'Union internationale de Chimie — dont il devait être le premier président. — A Mourenx, le cadre plus intime a conduit M. Champetier à développer, d'une manière émouvante, le thème de Charles Moureu, attaché à sa petite patrie, le Béarn, aussi bien qu'à la France, sa grande patrie.

La vie si riche et si bien remplie du grand disparu a permis aux nombreux orateurs de participer à ces hommages sans jamais tomber dans des redites. Nous noterons tout particulièrement les souvenirs, inédits pour la plupart, rappelés par M. Bacqué, adjoint au Maire de Mourenx, dont le grand-père était l'instituteur, qui discerna les dons exceptionnels de Charles Moureu. La Société chimique de France, en tenant son assemblée générale annuelle à Pau, permit d'associer environ 250 chimistes, comprenant encore quelques élèves de ce grand Français, à cette commémoration à laquelle assistaient notre confrère Henri Moureu, sa femme, son fils et sa belle-fille. La Société chimique de France, par une délicate pensée, avait tenu à fleurir magnifiquement non seulement les stèles de Pau et de Mourenx, mais encore la tombe d'Oloron-Sainte-Marie, où repose Charles Moureu.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Jean Leray** signale la présence de M. **Serge Sobolev**, Membre de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Directeur de l'Institut mathématique de Novosibirsk. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale que, sur la demande de M. **Gaston Palewski**, Ministre d'État chargé de la recherche scientifique et des questions atomiques et spatiales, le Ministre des Travaux Publics accorde aux Membres de l'Académie des Sciences résidant en province, un total annuel de cent voyages aller-retour par an, pour leur permettre de venir participer aux travaux de l'Académie.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Paris.

(Renvoi à la Division des sciences mathématiques et physiques.)

M. **Pierre Dangeard** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des membres non résidants par la mort de M. *Pol Bouin.*

L'Académie est informée :

— de la séance solennelle qui sera tenue le 17 mai 1963 au Collège de France par la **Société française de physique** pour la remise du *prix Holweck* et des prix de la Société;

— d'un **International symposium on humidity and moisture** qui se tiendra à Washington du 20 au 23 mai 1963;

— du troisième **Congrès de la Fédération européenne de la corrosion**, qui se réunira à Bruxelles du 4 au 7 juin 1963;

— des **Journées de physique 1963** qui auront lieu à Hambourg du 9 au 14 septembre, sous les auspices de l'Association des Sociétés Allemandes de physique.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

En présentant son Ouvrage : *Étude critique des bases de l'interprétation actuelle de la mécanique ondulatoire,* M. **Louis de Broglie** s'exprime comme il suit : « Depuis une dizaine d'années, revenant aux conceptions primitives qui m'avaient inspiré dans les débuts de la Mécanique ondulatoire, je suis arrivé à la conviction que l'interprétation usuelle de la Mécanique ondulatoire, bien que conduisant souvent à des conclusions exactes, ne donne pas une vue profonde et véritablement explicative de la réalité physique aux très petites échelles. Il est alors naturel de se demander : si les conceptions actuellement admises sont insuffisantes, comment se fait-il que des esprits éminents aient été amenés à les adopter ? La réponse est évidemment la suivante : dans le cadre des formalismes actuellement utilisés, des raisonnements qui se présentent naturellement à l'esprit paraissent conduire aux conceptions couramment admises. Mais ces raisonnements ne seraient-ils pas parfois fallacieux ? Or, ayant longtemps enseigné l'interprétation purement probabiliste de la Mécanique ondulatoire, j'étais en mesure d'en faire une critique approfondie. En faisant cette critique, j'ai cru déceler dans des raisonnements qui paraissaient décisifs certaines analyses insuffisantes, certains points faibles et de nombreuses obscurités. C'est le résultat de cet examen critique que j'ai tenté de résumer dans le présent Ouvrage. »

M. **Georges Bouligand** fait hommage à l'Académie d'une série de tirages à part de ses travaux et d'un fascicule consacré à la réunion d'hommage qui a été tenue le 17 juin 1962, à l'Institut Henri Poincaré en son honneur.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Marcel Delépine** : Cours de Chimie (licence ès-sciences). *Chimie organique,* par Henri Normant.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Pacific Science Association. *Report to the Pacific Science council.* April 1962 through March 1963.

2° *Korpuskularphotographie* IV. *Vorträge und Diskussionen auf dem IV, Internationalen Kolloquium über Korpuskularphotographie. München,* 1962, herausgegeben von H. Frieser und G. Heimann. (Institut für wissenschaftliche Photographie der Technischen Höchschule München).

3° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section de Sibérie. M. I. PEREL'MAN. *Rezektsija legkikh pri touberkouleze.* (*Résection des poumons dans la tuberculose.*)

4° Id. Section de Sibérie. Institut d'énergétique. A. L. PEREPELITSA, H. Z. GOUSEV. *Primenenie tverdogo teplonositelja v skheme nepreryvnogo koksovanija ougleï Irkoutskogo basseïna.* (*Application du conducteur de chaleur solide dans le schéma de la cokéfaction continue du charbon dans le bassin d'Irkouts.*)

5° Id. Filiale d'Extrême-Orient Komarov. *Tezisy dokladov na 5 nautchnoï konferentsii molodykh spetsialistov.* (*Résumé des comptes rendus de la 5e conférence scientifique des jeunes spécialistes.*)

6° Id. Institut de biologie marine de Mourmansk. Filiale de Kola au nom de S. M. Kirov. GEORGIÏ KONSTANTINOVITCH BARACHKOV. *Khimija vodorosleï.* (*Chimie du varech.*)

7° Académie des Sciences du Turkmenistan. VLADIMIR NIKOLAEVITCH PERTCHENKO, SEMEN ROMANOVITCH SERGIENKO. *Izbiratel'noe kataliticheskoe gidrirovanie seraorganitcheskikh soedineniï.* (*Hydratation catalytique sélective des composés organiques du soufre.*)

8° Id. Institut de constructions antiséismologiques. ANTONINA FEDOROVNA KOVALENKO. *O solevykh vytsvetakh na kirpitche i mery bor'by s nimi.* (*Sur les décolorations salines sur la brique et mesures de lutte contre elles.*)

9° Id. Jardin botanique. JA. I. KOZLOV. *Koul'toura limona v Tourkmenskoï SSR.* (*Culture du citron au Turkmenistan.*)

10° Id. Institut de géologie. KOURBAN AMANNIJAZOV. *Stratigrafija i ammonity verkhneiourskikh otlojeniï Touarkyra.* (*Stratigraphie et ammonites des dépôts jurassiques supérieurs du Tuarkyr.*)

11° *Proceedings of the Ghana Academy of Sciences :* Volume I, n° 1.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **SALOMON LEFSCHETZ** et **PAUL DIRAC** sont élus Associés étrangers en remplacement de MM. *Francesco Severi* et *Charles de La Vallée Poussin*, décédés.

A 16 h 20 m, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national, la délégation française à la 22e conférence de l'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE, qui aura lieu à Londres du 5 au 9 juillet 1963, est ainsi composée :

MM. **GEORGES CHAUDRON**, **JEAN LECOMTE**, membres de l'Académie. **MAX MOUSSERON**, correspondant, **MAURICE LETORT**, **NOËL LOZAC'H**, **RENÉ TRUHAUT**, **JEAN GIVAUDON**, **ARMAND GROSS**.

Sur la proposition du Comité national, la délégation française à l'Assemblée Générale que l'**Union radio-scientifique internationale** tiendra à Tokyo en septembre 1963 est ainsi composée :

MM. **Pierre Aigrain**, **Jean Benoit**, **Maurice Bernard**, **Yves Bernard**, **André Blanc-Lapierre**, **Austin Blaquière**, **Émile-Jacques Blum**, **Jean Bouchard**, **Maurice Bouix**, Mlle **Yvonne Corcuff**, MM. **Bernard Decaux**, **Jean Delloue**, **François du Castel**, **Robert Fortet**, **Roger Gendrin**, **Pierre Grivet**, **André Haubert**, **Jacques Labeyrie**, **Marius Laffineur**, **André Lebeau**, **Dimitri Lepechinsky**, **Émile Le Roux**, **Jean Lochard**, **Julien Loeb**, **Pierre Misme**, Mlle **Édith Mourier**, Mme **Monique Pick-Gutmann**, Mlle **Geneviève Pillet**, MM. **René Rivault**, **Louis Robin**, **Élie Roubine**, **Albert Septier**, **Jean-Claude Simon**, **Jean-Louis Steinberg**, **Nicolas Stoyko**, **Marcel Thue**, **Jean Uebersfeld**, **Étienne Vassy**, **Jean Voge**, **Raymond Wertheimer**.

Sur la proposition du Comité national, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union géodésique et géophysique internationale** qui se tiendra à Berkeley, États-Unis, du 19 au 31 août 1963 est ainsi composée :

MM. **Jean Coulomb**, président de la Délégation et **André Gougenheim**, membres de l'Académie, **Jean Lagrula**, correspondant, et MM. **Pierre Bordet**, **Louis Cagniard**, **Loïc Cahierre**, Mlle **Suzanne Coron**, MM. **Bernard Decaux**, **Marc Eyries**, **Jean Gallavardin**, **Bernard Gèze**, **Jean Goguel**, **Gaston Grenet**, **Georges Laclavère**, **Henri Lacombe**, **Robert Lecolazet**, **Jean-Jacques Levallois**, **Léon Migaux**, **Yves Rocard**, **Jean Rothé**, **Louis Serra**, **Émile Thellier**, **Étienne Vassy**, Mlle **Arlette Vassy**, M. **Auguste Vibert**.

La séance est levée à 17 h.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Sur les tourbillons.*

Note (*) de MM. **Charles Camichel** et **Louis Monferran.**

Dans cette Note, les auteurs donnent d'abord (*fig.* 1, *pl.* I) deux périodes consécutives des variations spécifiques d'un tourbillon de colorant avec leurs trois repères; 2° ils expliquent ensuite le battement de la première période des variations spécifiques d'un filet de colorant dans un tourbillon eau pure (au début), en reproduisant artificiellement cette période (*fig.* 3, *pl.* II), par la simple manœuvre du robinet *r* de colorant (*fig.* 2) : ouverture lente suivie d'une fermeture plus rapide et 3°, dans un autre ordre d'idées, la mesure du tourbillon de Weyher (1889), trombe descendante dans notre cas, film du 25 février 1959, signalé dans la Note [3] (tourbillon collecteur).

Dans la Note [4], concernant les variations spécifiques d'un tourbillon de colorant, les repères n'apparaissent pas nettement en se distinguant des autres variations; il faut les chercher dans le film terminé; c'est ce que nous avons fait dans la Note [5] (*fig.* 3) : Détermination de la période moyenne des variations. Dans ces conditions, on ne voit pas facilement comment les diverses variations se disposent dans la période. Il en résulte un manque de netteté dans la présentation de celles-ci, auquel il faut remédier. C'est ce que nous avons fait, film du 24 janvier 1963 (*fig.* 1, *pl.* I), en employant le dispositif de la dernière Note [9] (*fig.* 2) dans lequel la communication du grand bassin avec le petit bassin se fait au moyen d'un tube *t* de faible diamètre, qui a pour effet d'augmenter les vitesses et d'accuser davantage la veine à son entrée dans le petit bassin, où l'on met comme toujours la plaque obstacle inclinée pour éviter les variations de l'écoulement de la dernière Note [9]. Une heureuse conséquence de l'emploi du tube *t* est l'apparition naturelle des repères que nous n'avions jamais obtenus jusqu'à présent dans les variations spécifiques du tourbillon de colorant, mais seulement dans les variations spécifiques également d'un filet de colorant dans un tourbillon en eau pure (au début). Note [5], Note [6], Note [7], classement. C'est à dessein que nous insistons sur cette question de l'apparition des repères qui nous a paru toujours très importante, car leur existence démontre la périodicité que nous étudions.

Examinons le film du 24 janvier 1963 (*fig.* 1, *pl.* I); deux périodes consécutives des variations du tourbillon de colorant $T = 59s - 71s$. On voit que les repères se distinguent d'une façon remarquable des autres

EXPLICATION DES FIGURES.

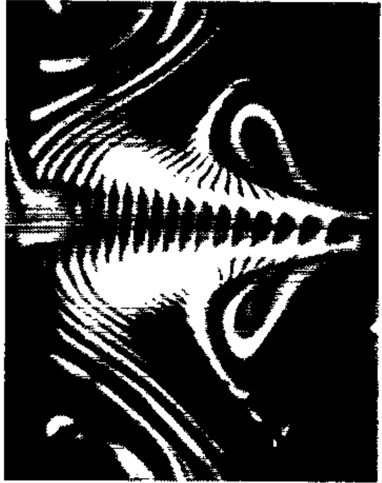
Fig. 1. — Deux périodes consécutives des variations spécifiques d'un tourbillon de colorant.

MM. Charles Camichel et Louis Monferran.

PLANCHE I.



A, repère.



B.



C.



D.



E, repère.



F, repère.



G.



H.



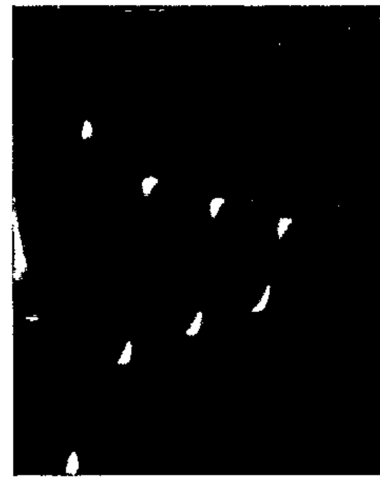
I.



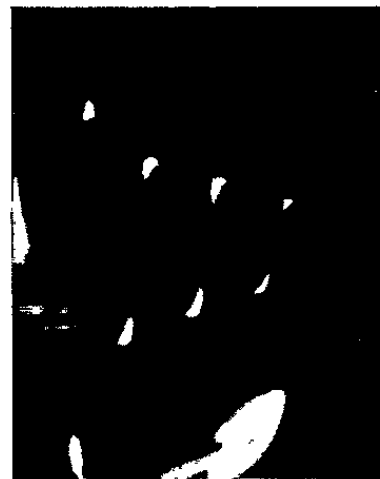
J, repère.

Fig. 1.

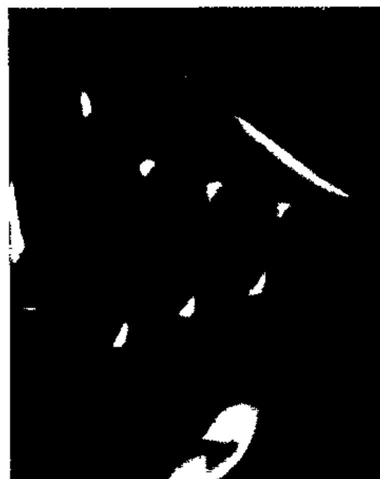
PLANCHE II.



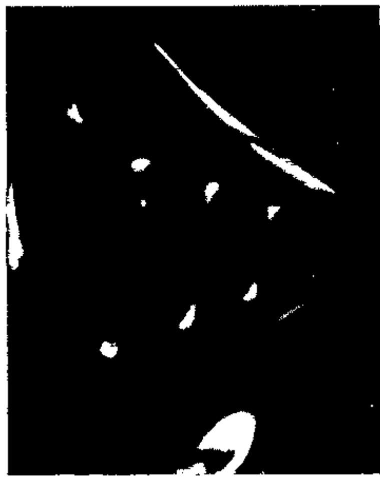
A.



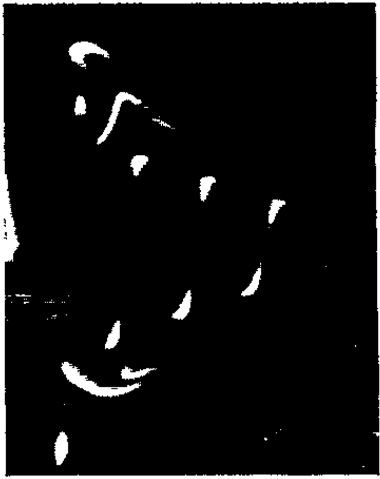
B.



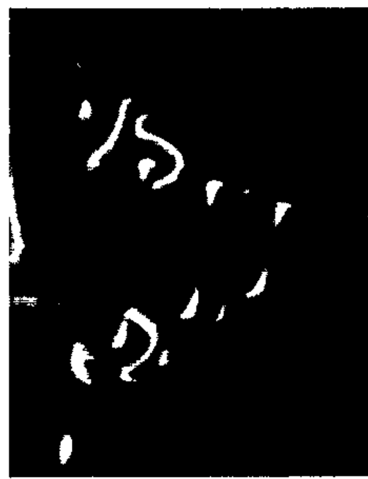
C.



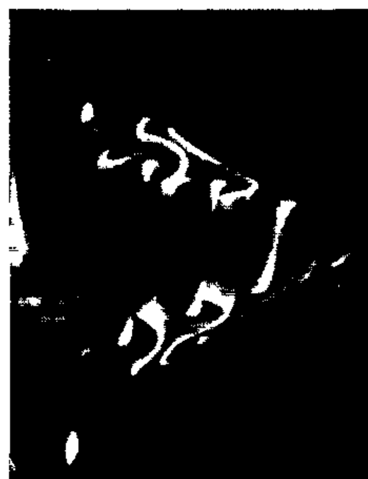
D.



E.



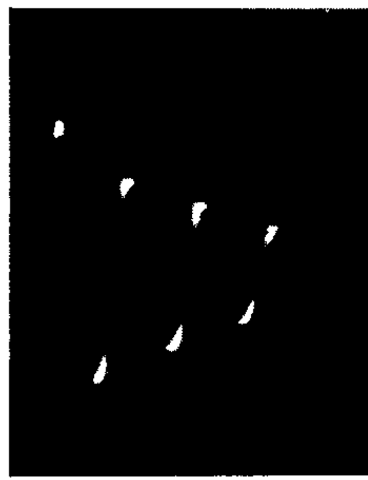
F.



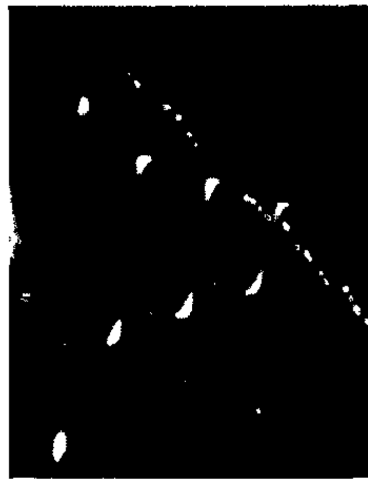
G.



H.



I.



J.

Fig. 3.

Film du 18 *février* 1963.

Fig. 3. — Variations d'un filet de fluorescéine au cours d'une période artificielle produite par la manœuvre du robinet *r* (*fig.* 2).

A, repère, début de l'ouverture; B, colorant non injecté entraîné vers l'orifice du tourbillon; C, colorant entraîné par la rotation du tourbillon et masquant la sortie de l'édifice d'écoulement; D, l'édifice d'écoulement continue à se former; on le voit en bas *à gauche*; E, évaluation du colorant entraînant avec lui l'édifice déjà formé en bas, l'édifice continue à se former en haut; F, l'édifice continue à se former sur toute la hauteur; il atteint son maximum en Cr. En H, il disparaît à partir du haut; en I, il n'existe qu'à la partie inférieure; en J, repère.

variations et que chaque période comprend, entre les deux repères, un certain nombre de variations toujours les mêmes et placées dans le même ordre, comme nous l'avons déjà dit dans les Notes antérieures. Si la correspondance n'est pas complète entre les diverses formes des variations des deux périodes en regard, ce n'est pas qu'elles diffèrent les unes des autres; cela provient seulement de la difficulté que présentent les observations. Il faut que l'observateur retienne, dans sa mémoire, les formes des diverses variations qui vont se succéder devant lui d'un repère au suivant, afin de photographier chacune des variations exactement quand elles se présentent. Les repères eux-mêmes sont l'objet de légères erreurs de la part de l'observateur, comme on le voit dans le film.

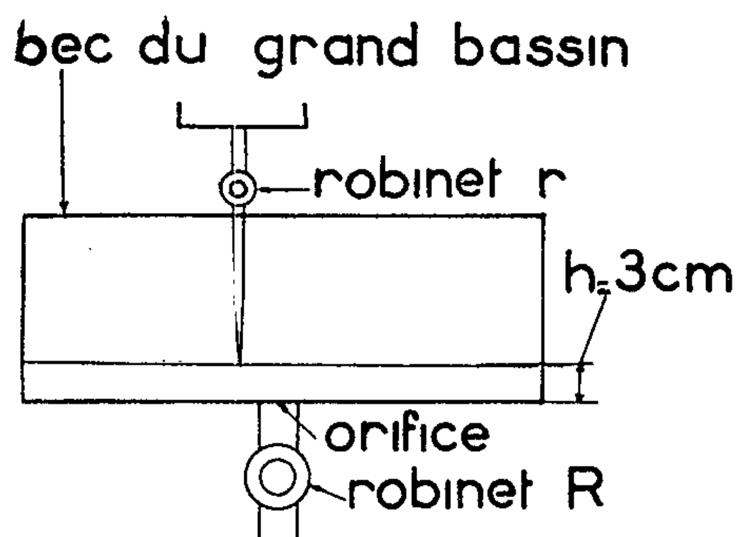


Fig. 2.

Détermination du battement de la première période des variations d'un filet de colorant dans un tourbillon en eau pure (au début) : Réalisation d'une période artificielle de ces variations. — Nous avons remarqué, dès le début de nos recherches sur les tourbillons, que les variations d'un filet de colorant dans un tourbillon en eau pure (au début) doivent être beaucoup plus simples et, par conséquent, plus intéressantes que les variations d'un tourbillon complet de colorant, ensemble complexe de filets qui ont chacun leur individualité propre. Nous venons de voir la complexité des périodes des variations du tourbillon de colorant, tandis que nous avons montré que la première période des variations d'un filet de colorant dans un tourbillon en eau pure (au début) s'interprète très facilement et qu'elle comprend invariablement la formation progressive de l'édifice d'écoulement du filet à partir du bas de celui-ci, suivie de sa disparition progressive à partir du haut [*fig.* 5 de la Note [5], *fig.* 5 de la Note [6], *fig.* 3 de la

Note ([7])] et bientôt film du 26 février 1962 encore inédit. Cette concordance remarquable a été déjà signalée dans la Note ([8]).

Il importe de donner la signification de cette période et de montrer qu'elle est provoquée par une augmentation naturelle du débit du colorant suivie d'une diminution naturelle plus rapide de ce débit le ramenant à sa valeur initiale.

Pour le montrer, il faut partir du même état initial que dans l'expérience, opération 1 [*fig.* 2 de la Note ([6])], le débit du tourbillon étant inférieur au critérium des variations du filet du colorant, et ouvrir à la main le robinet *r* de façon à augmenter le débit du colorant de 0,004 cm^3/s à une valeur légèrement supérieure à 0,04 cm^3/s et le ramener ensuite à son ouverture initiale plus rapidement qu'on ne l'avait ouvert et produire ainsi artificiellement la période des variations déjà obtenue naturellement. C'est ce qu'on a fait dans l'expérience du 18 février 1963. Malheureusement, l'ouverture initiale du robinet a été faite trop rapidement et une partie du colorant qu'on essaie d'injecter dans le filet n'y pénètre pas et descend le long du filet à l'extérieur et se loge vers le bas à côté du filet où, appelé vers l'axe et entraîné par le mouvement de rotation, il ne fera que gêner, dans les premiers instants, la sortie à partir du bas du filet de l'édifice d'écoulement et la masquer (sortie de l'édifice à partir du filet qui se produisait librement dans le cas de la période naturelle); il s'évacuera ensuite graduellement en entraînant l'édifice déjà produit; en E il a complètement disparu et l'édifice d'écoulement s'est formé plus haut et va continuer à se former sur toute la hauteur du filet; en G l'édifice d'écoulement a atteint son maximum et va disparaître progressivement à partir du haut du filet jusqu'en J repère. Nous avons obtenu ainsi une période artificielle identique à la période naturelle, sauf la perturbation du début qui ne change rien au phénomène observé, en cachant seulement au début la formation progressive de l'édifice d'écoulement. L'étude du battement est terminée. Profitons de la place qui nous reste pour donner, dans un autre ordre d'idées, un film encore inédit, celui de la mesure du tourbillon de Weyher; ce sera très court.

Mesure du tourbillon de Weyher. — Le tourbillon de Weyher était produit par une palette mise dans la douille d'une cloche renversée (*fig.* 4) et actionnée par un moteur. La mesure était faite en photographiant la

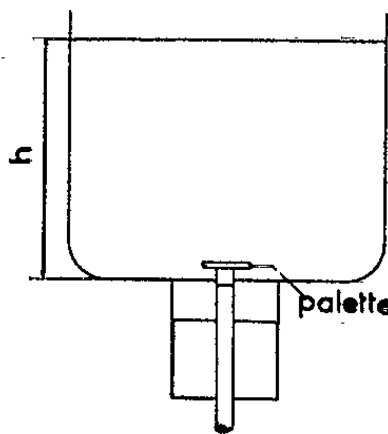


Fig. 4.

surface libre, le tourbillon étant rendu visible grâce à de la poudre d'aluminium (*fig.* 5), comme dans les mesures de tourbillon qui ont été exécutées dans les Notes [(1), (2), (3)]. La palette de 1 cm de diamètre tournant à la vitesse de 48 t/s, la charge h (*fig.* 4) étant : 3 cm, la température : 7°,9, on a obtenu le tableau des circulations suivant :

TABLEAU I.

Film du 25 février 1959.

Rayons (cm).	Vitesses (cm/s).	Circulations Γ.
3,27	0,90	18,70
2,95	1,00	18,68
2,44	1,23	18,85
2,15	1,40	18,92
1,73	1,73	18,85
1,50	1,80	16,82
1,38	1,87	16,20
0,98	2,67	16,40
0,60	4,00	15,09

L'examen de ce tableau montre que la circulation Γ est sensiblement constante pour des rayons compris entre 3,27 et 1,73 cm, mettant ainsi en évidence l'existence d'une zone à potentiel des vitesses alors que, pour des rayons inférieurs à 1,73 cm, la circulation diminue progressivement à mesure qu'on pénètre dans le tourbillon. Nous prenons comme mesure du tourbillon la circulation F = 18,80. Nous continuerons cette étude du tourbillon de Weyher dans une prochaine Note.

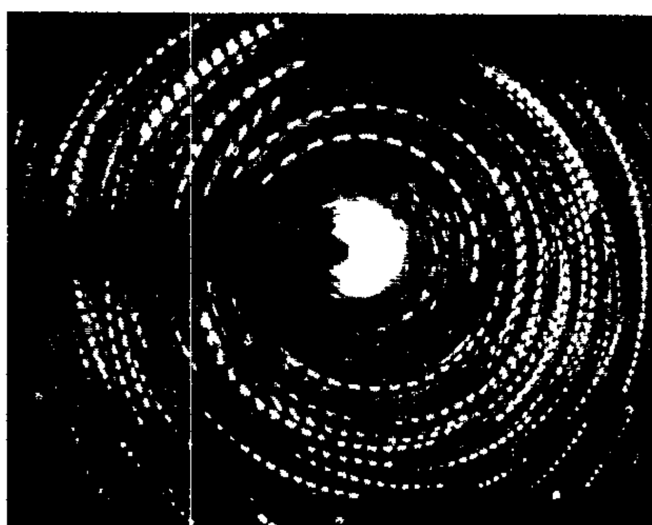


Fig. 5. — Spectre du tourbillon de Weyher (film du 25 février 1959). On voit l'ombre de la Cavitation.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 875.
(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 833.
(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 33.
(4) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3251.
(5) *Comptes rendus*, 252, 1961, *fig.* 5.
(6) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 385 et *fig.* 5.
(7) *Comptes rendus*, 254, 1962, *fig.* 3.
(8) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2223.
(9) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3329, *fig.* 2.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'E. N. S. E. E. T., Toulouse.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Déterminants de Hankel du quotient de deux séries entières à coefficients entiers.* Note (*) de M. **François Dress**, présentée par M. Paul Montel.

1. *Résultat de Borel* ([1]). — On considère une série entière G (z) et son inverse F (z). Soient leurs développements de Taylor :

$$G(z) = c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + \ldots \qquad (c_0 \neq 0),$$
$$F(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots$$

On considère alors les déterminants suivants :

$$D_m^{(p)}(G) = \begin{vmatrix} 0 & \ldots & c_0 & \ldots & c_p \\ . & \ldots & .. & \ldots & .. \\ c_0 & \ldots & c_m & \ldots & c_{m+p} \\ .. & \ldots & .. & \ldots & \ldots \\ c_p & \ldots & c_{m+p} & \ldots & c_{m+2p} \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad H_m^{(p)}(F) = \begin{vmatrix} a_m & \ldots & a_{m+p} \\ .. & \ldots & \ldots \\ a_{m+p} & \ldots & a_{m+2p} \end{vmatrix}.$$

Borel démontre que

$$H_{m+1}^{(p)}(F) = \pm \frac{D_{m-2}^{(p+1)}(G)}{c_0^{m+2p+1}}.$$

2. Je me propose de démontrer une propriété du dénominateur des déterminants de Hankel du quotient de deux séries entières à coefficients entiers. J'aurai besoin pour cela de la propriété suivante :

Soient deux séries entières données par leurs développements de Taylor :

$$u_0 + u_1 z + u_2 z^2 + \ldots \qquad (u_0 \neq 0),$$
$$v_0 + v_1 z + v_2 z^2 + \ldots \qquad (v_0 \neq 0)$$

et l'on développe en série de Taylor leur quotient :

$$F(z) = \frac{u_0 + u_1 z + u_2 z^2 + \ldots}{v_0 + v_1 z + v_2 z^2 + \ldots} = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots.$$

On a alors

$$H_m^{(p)}(F) = \frac{P}{v_0^{m+2p+1}},$$

où P est un polynome à coefficients entiers des u_i et des v_j $(0 \leqq i, j \leqq m + 2p)$.

3. Pour la démonstration, trois cas sont à considérer :

1° $m \geqq 2$: on considère l'inverse $G(z)$ de $F(z)$:

$$G(z) = c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + \ldots$$

et l'on a

$$H_m^{(p)}(F) = \pm \frac{D_{m-2}^{(p+1)}(G)}{c_0^{m+2p+1}} = \pm \left(\frac{u_0}{v_0}\right)^{m+2p+1} D_{m-2}^{(p+1)}(G).$$

Or les a_i sont des quotients de polynomes à coefficients entiers des u_i et des v_j par des puissances de v_0, ainsi que les c_j par des puissances de u_0. Ce qui montre que

$$H_m^{(p)}(F) = \frac{P_h}{v_0^h} \quad \text{et} \quad D_{m-2}^{(p+1)}(G) = \frac{P_k}{u_0^k},$$

où P_h et P_k sont des polynomes à coefficients entiers des u_i et des v_j. On a alors

$$H_m^{(p)}(F) = \left(\frac{u_0}{v_0}\right)^{m+2p+1} \frac{P_k}{u_0^k} = \frac{P_h}{v_0^h},$$

mais comme ces relations sont vérifiées identiquement, les puissances de u_0 disparaissent nécessairement du dénominateur, ce qui démontre le résultat cherché.

2° $m = 0$: on peut démontrer par un raisonnement absolument identique que

$$D_m^{(p)}(F) = \frac{P'}{v_0^{m+2p+1}}$$

et si l'on prend $m = 0$, on constate que

$$D_0^{(p)}(F) = H_0^{(p)}(F).$$

3° $m = 1$: on utilise l'identité classique de Sylvester sur les mineurs d'un déterminant, appliquée aux déterminants de Hankel :

$$H_m^{(p)} H_{m+2}^{(p)} - (H_{m+1}^{(p)})^2 = H_m^{(p+1)} H_{m+2}^{(p-1)},$$

on prend $m = 0$ et l'on applique les résultats précédents. Il vient

$$(H_1^{(p)}(F))^2 = \frac{P''}{v_0^{4p+4}},$$

ce qui termine la démonstration, car $(H_1^{(p)})^2$ est le carré parfait d'une expression rationnelle.

4. Proposition. — *Si* $F(z)$ *est le quotient de deux séries entières à coefficients entiers :*

$$F(z) = \frac{u_0 + u_1 z + u_2 z^2 + \ldots}{v_0 + v_1 z + v_2 z^2 + \ldots} = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots,$$

les déterminants de Hankel sont de la forme

$$H_m^{(p)} = \frac{\text{entier}}{v_0^{m+2p+1}};$$

et l'on a, en particulier, pour les déterminants de Kronecker :

$$K_p = H_0^{(p)} = \frac{\text{entier}}{v_0^{2p+1}}.$$

Cette proposition résulte immédiatement de la propriété ci-dessus sur les expressions littérales des déterminants de Hankel.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) BOREL, *Leçons sur les fonctions méromorphes*, p. 38-43.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur la partie entière d'un polynome à coefficients rationnels.* Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On calcule la somme des n premiers termes d'une suite, dont le terme général est la partie entière d'un polynome à coefficients rationnels.

Si l'on réduit les coefficients du polynome u_m au même dénominateur, il s'écrit $P(m)/a$, où $P(m)$ est un polynome à coefficients entiers et a un entier positif, appelé *dénominateur du polynome* u_m. Pour simplifier on suppose $P(m) > 0$ pour $1 \leq m \leq n$.

On désigne par $\Phi_a(m)$ une fonction de période a. Si $g(u)$ est un polynome, on écrit $\{g(u)\} = 0$ la relation de récurrence linéaire et homogène, obtenue en remplaçant dans $g(u)$ toute puissance u^r par u_{n-r}. On utilisera quelques propriétés classiques de ces relations de récurrence :

1° Si u_n et v_n vérifient $\{g(u)\} = 0$, toute combinaison linéaire $au_n + bv_n$ la vérifie également.

2° Si $h(u)$ est un polynome quelconque, toute solution de $\{g(u)\} = 0$ vérifie $\{h(u)g(u)\} = 0$.

3° La solution générale de $\{(1-u)(1-u^a)\} = 0$ est de la forme $u_n = f(n) + \Phi_a(n)$, où $f(n)$ est un polynome de degré α.

4° Si u_n vérifie $\{g(u)\} = 0$, $S_n = \sum_{1}^{m=n} u_m$ satisfait $\{(1-S)g(S)\} = 0$.

5° Tout polynome u_n de degré α vérifie $\{(1-u)^{\alpha+1}\} = 0$.

Lemme. — *Pour les valeurs entières de la variable u, un polynome de dénominateur a et sa partie entière diffèrent d'une fonction de période a :*

$$[u_n] = u_n - \Phi_a(n).$$

En effet $P(n+a)/a$ et $P(n)/a$ ont même partie fractionnaire, puisque $P(n+a) - P(n)$ est un multiple de a comme $(n+a)^r - n^r$.

Exemple : $[(2n^2 - n + 1)/3] = (2n^2 - n)/3 - \Phi_3(n)$, car on peut faire entrer le terme constant $1/3$ de u_n dans $\Phi_3(n)$. En écrivant cette relation pour $n = 1, 2, 3$ on trouve $\Phi = 0, 1/3, 0$; donc

$$\Phi_3(n) = \frac{1}{9}\left(2\cos\frac{2\pi}{3}(n-1) + 1\right).$$

Théorème. — *La somme des n premières parties entières d'un polynome de degré α et de dénominateur a est un polynome de degré $\alpha + 1$, plus une fonction de période a :*

$$\sum_{1}^{m=n} [u_m] = f(n) + \Psi_a(n).$$

Le polynome u_n vérifie $\{(1-u)^{\alpha+1}\} = 0$ (5). $v_n = \Phi_a(n)$ satisfait $v_n - v_{n-a} = 0$, c'est-à-dire $\{1 - v^a\} = 0$. Par suite u_n et $\Phi_a(n)$, et

donc $[u_n]$ (1), vérifient $\{(1-u)^\alpha (1-u^a)\} = 0$ (2). Il en résulte que $S_n = \sum_{1}^{m=n} [u_m]$ satisfait $\{(1-S)^{\alpha+1}(1-S^a)\} = 0$ (4), ce qui montre que S_n est bien de la forme $f(n) + \Phi_a(n)$ (3).

Exemple : $S_n = \sum_{1}^{m=n} [(2m^2 - m + 1)/3]$ vérifie la relation de récurrence $\{(1-S)^3(1-S^3)\} = 0$. S_n a donc une fraction génératrice

$$\frac{F(t)}{(1-t)^3(1-t^3)} = \sum_{1}^{\alpha} S_n t^n.$$

Le polynome $F(t)$, de degré 6 au plus, est déterminé par les six valeurs initiales $S_n = 0, 2, 7, 16, 31, 53$; on trouve $F(t) = 2t^2 + t^3 + t^4$. La décomposition de la fraction génératrice en éléments simples donne

$$S_n = \frac{1}{18}(4n^3 + 3n^2 - 3n - 2) + \frac{2}{9\sqrt{3}} \sin\frac{2\pi}{3}(n+1),$$

ou, en désignant par $\| a \|$ l'entier le plus voisin de a,

$$S_n = \left\| \frac{n}{18}(4n^2 + 3n - 3) \right\|.$$

Remarques. — 1° Le premier terme $2n^3/9$ de S_n est évidemment une primitive du premier terme $2n^2/3$ de u_n.

2° Le nombre i_n de points entiers intérieurs au contour formé par les axes, la courbe $Y = 1/3(2X^2 - X + 1)$ et la droite $X = n$ est

$$i_n = S_{n-1} = \left\| \frac{n}{18}(4n^2 - 9n + 3) \right\|,$$

car la courbe ne porte aucun point entier.

Corollaire. — *Soit $u(X)$ un polynome de degré α et de dénominateur a. Le nombre i_n de points entiers intérieurs au contour formé par les axes, la courbe $Y = u(X)$ et la droite $X = n$ est un polynome en n de degré $\alpha + 1$, plus une fonction de période a :*

$$i_n = F(n) + \theta_a(n).$$

On démontre facilement que le nombre p_n de points entiers situé sur l'arc de courbe qui correspond à l'intervalle fermé $[1, n-1]$ est de la forme $cn + \Phi_a(n)$, où c est une constante. Donc

$$i_n = S_{n-1} - p_n = f(n-1) + \Psi_a(n-1) - cn - \Phi_a(n).$$

Remarques. — 1° i_n *peut-être calculé par une fraction génératrice à partir de* $\alpha + a + 1$ *valeurs initiales*, car il satisfait $\{(1-i)^{\alpha+1}(1-i^a)\} = 0$.

2° *Pour les entiers d'une congruence $n \equiv r$, modulo a, i_n est un polynome*, car pour ces valeurs de n le terme $\theta_a(n)$ est constant.

En particulier, si le polynome $u(X)$ est à coefficients entiers (sa constante pouvant être un nombre réel quelconque), i_n est aussi un polynome.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Dérivées intermédiaires et espaces intermédiaires.* Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jean Leray.

Si u est une fonction sur R^n de puissance p_0 sommable à valeurs dans un Banach A_0 et dont toutes les dérivées d'ordre m sont de puissance p_m sommable à valeurs dans un deuxième Banach A_m, ses dérivées intermédiaires d'ordre μ, $0 < \mu < m$, sont de puissance p_μ sommable (p_μ donné ci-dessous) à valeurs dans un Banach intermédiaire « entre » A_0 et A_m.

1. Soient A_0 et A_m deux espaces de Banach contenus, avec injection continue, dans un espace vectoriel topologique séparé $\mathcal{A}$. On désigne par $L^p(R^n; X)$ l'espace des (classes de) fonctions de puissance p sommable à valeurs dans l'espace de Banach X. On désigne par $\Phi^{(m)}_{p_0, p_m}$ l'espace des (classes de) fonctions u telles que

$$u \in L^{p_0}(R^n; A_0), \quad 1 < p_0 \leq \infty, \tag{1}$$

$$\begin{cases} D^\beta u \in L^{p_m}(R^n; A_m), \quad 1 < p_m \leq \infty, \quad \text{pour tout } \beta = \{\beta_1, \ldots, \beta_n\}, \\ \text{avec } |\beta| = \beta_1 + \ldots + \beta_n = m \quad (^1). \end{cases} \tag{2}$$

C'est un espace de Banach pour la norme

$$\|u\|_{\Phi^{(m)}_{p_0, p_m}} = \|u\|_{L^{p_0}(R^n; A_0)} + \sum_{|\beta| = m} \|D^\beta u\|_{L^{p_m}(R^n; A_m)}.$$

On va construire (n° 2) des espaces de Banach $\mathcal{E}_\alpha(A_0, A_m)$, intermédiaires « entre » A_0 et A_m, tels que, pour $1 \leq |\alpha| \leq m - 1$, et $u \in \Phi^{(m)}_{p_0, p_m}$, on ait

$$D^\alpha u \in L^{p_\alpha}(R^n; \mathcal{E}_\alpha(A_0, A_m)),$$

pour p_α convenable.

2. Avec les notations du n° 1, on note que tout $u \in \Phi^{(m)}_{\infty, \infty}$ est, en particulier (p. p. égal à une fonction)scalairement $(m - 1)$ fois continûment différentiable à valeurs dans $A_0 + A_m$ de sorte qu'on peut définir $D^\alpha u(0)$, $0 \leq |\alpha| \leq m - 1$. On désigne alors par $\mathcal{E}_\alpha(A_0, A_m)$ *l'espace parcouru* (*dans* $A_0 + A_m$) *par* $D^\alpha u(0)$ *lorsque* u *parcourt* $\Phi^{(m)}_{\infty, \infty}$. C'est un espace de Banach pour la norme

$$\|a\|_{\mathcal{E}_\alpha(A_0, A_m)} = \inf \|u\|_{\Phi^{(m)}_{\infty, \infty}}, \qquad u \in \Phi^{(m)}_{\infty, \infty}, \qquad D^\alpha u(0) = a.$$

Les espaces $\mathcal{E}_\alpha(A_0, A_m)$ entrent dans la famille des *espaces de traces à plusieurs variables*, dont l'étude est faite par M. P. Grisvard ([2]); comme les espaces de traces à une variable, ils ont la propriété d'interpolation par rapport aux applications linéaires ([3]).

3. On peut maintenant énoncer le

Théorème. — *Si* $u \in \Phi^{(m)}_{p_0, p_m}$, *alors, pour* α *avec* $1 \leq |\alpha| \leq m - 1$, *on a*

$$D^\alpha u \in L^{p_\alpha}(R^n; \mathcal{E}_\alpha(A_0, A_m)) \quad (^4), \tag{3}$$

où

$$(4) \qquad \frac{1}{p_\alpha} = \frac{1-\frac{|\alpha|}{m}}{p_0} + \frac{\frac{|\alpha|}{m}}{p_m}.$$

Il existe une constante c_α telle que, pour tout $u \in \Phi^{(m)}_{p_0, p_m}$ on ait

$$(5) \qquad \|D^\alpha u\|_{L^{p_\alpha}(R^n;\, \mathcal{C}_\alpha(A_0, A_m))} \leq c_\alpha \|u\|^{1-\frac{|\alpha|}{m}}_{L^{p_0}(R^n;\, A_0)} \left(\sum_{|\beta|=m} \|D^\beta u\|_{L^{p_m}(R^n;\, A_m)} \right)^{\frac{|\alpha|}{m}}.$$

Le principe de la démonstration est le suivant : à la fonction $u \in \Phi^{(m)}_{p_0, p_m}$ on associe la fonction v définie sur $R^n \times R^n$ par

$$v(x, t) = v(x_1, \ldots, x_n;\, t_1, \ldots, t_n) = \frac{1}{t_1 t_2 \ldots t_n} \int_{x_1}^{x_1+t_1} \cdots \int_{x_n}^{x_n+t_n} u(y)\, dy, \qquad y = (y_1, \ldots, y_n);$$

alors

$$D_t^\beta v(x, t) = \frac{1}{t_1^{\beta_1+1} \ldots t_n^{\beta_n+1}} \int_{x_1}^{x_1+t_1} \cdots \int_{x_n}^{x_n+t_n} (y_1 - x_1)^{\beta_1} \ldots (y_n - x_n)^{\beta_n} D^\beta u(y)\, dy$$

et

$$\|v(x, t)\|_{A_0} \leq \nu_0(x) = \sup_{t_i \geq 0} \frac{1}{t_1 \ldots t_n} \int_{x_1}^{x_1+t_1} \cdots \int_{x_n}^{x_n+t_n} \|u(y)\|_{A_0}\, dy,$$

$$\|D_t^\beta v(x, t)\|_{A_m} \leq \nu_\beta(x) = \sup_{t_i \geq 0} \frac{1}{t_1 \ldots t_n} \int_{x_1}^{x_1+t_1} \cdots \int_{x_n}^{x_n+t_n} \|D^\beta u(y)\|_{A_m}\, dy.$$

D'après le théorème maximal de Hardy-Littlewood ([5]),

$$\nu_0 \in L^{p_0}(R^n), \qquad \nu_\beta \in L^{p_m}(R^n) \qquad \text{pour} \quad |\beta| = m,$$

et

$$(6) \qquad \|\nu_0\|_{L^{p_0}(R^n)} \leq c_0 \|u\|_{L^{p_0}(R^n;\, A_0)},$$

$$(7) \qquad \|\nu_\beta\|_{L^{p_m}(R^n)} \leq c_m \|D^\beta u\|_{L^{p_m}(R^n;\, A_m)}.$$

Alors, pour presque tout x, la fonction $t \to v(x, t)$ est dans $\Phi^{(m)}_{\infty, \infty}$ et donc, d'après le n° 2, $D_t^\alpha v(x, 0) \in \mathcal{C}_\alpha(A_0, A_m)$ et l'on montre que

$$(8) \qquad \|D_t^\alpha v(x, 0)\|_{\mathcal{C}_\alpha(A_0, A_m)} \leq \nu_0(x)^{1-\frac{|\alpha|}{m}} \left(\sum_{|\beta|=m} \nu_\beta(x) \right)^{\frac{|\alpha|}{m}}.$$

Mais, p. p.,

$$D^\alpha v(x, 0) = \frac{1}{(\alpha_1 + 1) \ldots (\alpha_n + 1)} D^\alpha u(x).$$

Alors de (8), (6), (7) et de l'inégalité de Holder on déduit (5) avec le choix de p_α donné par (4).

Comme on montre que $D^\alpha u$ est mesurable à valeurs dans $\mathcal{C}_\alpha(A_0, A_m)$, le théorème en résulte.

4. Appliqué au cas scalaire, i. e. $A_0 = A_m = C$, le résultat précédent redonne, avec une démonstration différente, un résultat de [(6), (7)].

Naturellement, le résultat précédent s'étend à d'autres classes d'espaces que les L^p, il faudra seulement que le théorème maximal de Hardy-Littlewood soit valable dans ces espaces. *Cf.*, pour ce point, [(8), (9), (10)].

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) Les dérivées sont prises au sens de distributions, par exemple à valeurs dans $A_0 + A_m$.

(2) P. GRISVARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p.

(3) J.-L. LIONS, *Math. Scand.*, 9, 1961, p. 147-177.

(4) D'après Grisvard (2), on aura

$$D^\alpha u \in L^{p_\alpha}\left(R^n ; S\left(x, \frac{|\alpha|}{m}, A_0 ; x, \frac{|\alpha|}{m} - 1, A_m\right)\right)$$

où S est un espace de moyennes, au sens de Lions-Peetre (*Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1747).

(5) G. H. HARDY et J. E. LITTLEWOOD, *Acta Math.*, 54, 1930, p. 81-116.

(6) L. NIRENBERG, *Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa*, 13, 1959, en particulier p. 123-131.

(7) E. GAGLIARDO, *Ric. Mat.*, 8, 1959, p. 24-51.

(8) G. G. LORENTZ, *Amer. J. Math.*, 77, 1955, p. 484-492.

(9) K. T. SMITH, *Canad. J. Math.*, 8, 1956, p. 157-170.

(10) C. S. HERZ, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 12, 1961, p. 229-233.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les nombres dérivés d'une suite de fonctions réelles.* Note (*) de M. **Nicolas Oeconomidis**, présentée par M. Paul Montel.

Considérons une suite de fonctions réelles $\{f_n(x)\}$, définies dans un ensemble de nombres réels E, et supposons que cette suite converge vers la fonction $f(x)$ dans E.

Dans une Note précédente (1), que nous désignons dans la suite par [1], nous avons donné une condition suffisante pour que les formules

$$(\mathrm{A}) \quad \begin{cases} \lim\limits_{n\to\infty} \underline{\lim}_{x\to x_n+} f_n(x) = \underline{\lim}_{x\to x_0+} f(x), \qquad \lim\limits_{n\to\infty} \overline{\lim}_{x\to x_n+} f_n(x) = \overline{\lim}_{x\to x_0+} f(x) \\ \Big[\text{respectivement} \\ \lim\limits_{n\to\infty} \underline{\lim}_{x\to x_0-} f_n(x) = \underline{\lim}_{x\to x_0-} f(x), \qquad \lim\limits_{n\to\infty} \overline{\lim}_{x\to x_0-} f_n(x) = \overline{\lim}_{x\to x_0-} f(x)\Big] \end{cases}$$

soient valables.

Dans ce qui suit, nous donnerons une condition nécessaire et suffisante afin que les formules (A) soient valables.

1. Lemme 1. — *Si* : (i) $\lim\limits_{m\to\infty} G_n^m = G_n \in X$ $(m, n \in \Phi)$ (2) *et* (ii) $\lim\limits_{m\to\infty} G^m = G$, *où* G^m, $G \in X$, *alors : afin que* $\lim\limits_{n\to\infty} G_n = G$, *il faut et il suffit qu'à tout nombre* $\varepsilon > 0$, *on puisse faire correspondre un indice* $N(\varepsilon)$, *tel que, pour tout* $n > N(\varepsilon)$, *il existe un autre indice* $M(\varepsilon, n)$, *tel qu'on ait*

$$|G_n^m G^m| < \varepsilon \qquad \text{pour} \quad m > M(\varepsilon, n).$$

Il est évident que la condition est suffisante; nous démontrerons qu'elle est aussi nécessaire.

Puisque, en effet, $\lim\limits_{n\to\infty} G_n = G$, étant donné un nombre $\varepsilon > 0$, il existe un indice $N(\varepsilon)$, tel qu'on ait

$$(1) \qquad |G_n G| < \frac{\varepsilon}{3} \qquad \text{pour} \quad n > N(\varepsilon).$$

Soit maintenant un indice $n > N(\varepsilon)$; selon (i), il existe un indice $M_1(\varepsilon, n)$, tel qu'on ait

$$(2) \qquad |G_n^m G| < \frac{\varepsilon}{3} \qquad \text{pour} \quad m > M_1(\varepsilon, n),$$

et, grâce à (ii), il existe un indice $M_2(\varepsilon)$, tel qu'on ait

$$(3) \qquad |G^m G| < \frac{\varepsilon}{3} \qquad \text{pour} \quad m > M_2(\varepsilon).$$

D'après (1), (2) et (3), il vient que

$$|G_n^m G^m| < \varepsilon \quad \text{pour} \quad m > M(\varepsilon, n) = \max[M_1(\varepsilon, n), M_2(\varepsilon)],$$

d'où la nécessité de la condition.

Considérons maintenant les intervalles

$$I = [a, b], \qquad I_n = [a_n, b_n] \subset R_1 \qquad (n = 1, 2, \ldots),$$

qu'on suppose bornés et fermés.

Lemme 2. — *Afin que* $\lim_{n \to \infty} a_n = a$ *et* $\lim_{n \to \infty} b_n = b$, *il faut et il suffit qu'on ait* $\lim_{n \to \infty} \text{dist}(I_n, I) = 0$.

D'après le lemme 3 de [1], on voit immédiatement que la condition est suffisante; nous démontrerons qu'elle est aussi nécessaire. Posons

$$I_0 = [0, 1], \qquad f_n(x) = (b_n - a_n)x + a_n \qquad \text{et} \qquad f(x) = (b - a)x + a \qquad (x \in I_0);$$

alors

(1) $$f_n(I_0) = I_n, \quad f(I_0) = I$$

et

(2) $$|f_n(x) - f(x)| \leqq 2|a_n - a| + |b_n - b| \qquad (x \in I_0, n \in \Phi).$$

Si, donc, $\lim_{n \to \infty} a_n = a$ et $\lim_{n \to \infty} b_n = b$, grâce à (2), à tout nombre $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre un indice $N(\varepsilon)$, tel qu'on ait

$$|f_n(x) - f(x)| < \varepsilon \qquad \text{pour} \qquad n > N(\varepsilon) \quad \text{et pour} \quad x \in I_0;$$

on en tire, compte tenu de (1),

$$\text{dist}(I_n, I) \leqq \varepsilon \qquad \text{pour} \quad n > N(\varepsilon),$$

et, par suite, $\lim_{n \to \infty} \text{dist}(I_n, I) = 0$.

2. Supposons maintenant qu'il existe un nombre $h > 0$, tel que :

(i) $E^+(x_0, h) = (x_0, x_0 + h)$, où $x_0 \in E'$;

(ii) $f(E^+(x_0, h)), f_n(E^+(x_0, h)) \in R_1^\pi$ $(n = 1, 2, \ldots)$;

(iii) $f(x), f_n(x)$ $(n = 1, 2, \ldots)$ soient continues dans $E^+(x_0, h)$.

Théorème 1. — *Afin que*

$$\lim_{n \to \infty} \underline{\lim}_{x \to x_0+} f_n(x) = \underline{\lim}_{x \to x_0+} f(x) \qquad \text{et} \qquad \lim_{n \to \infty} \overline{\lim}_{x \to x_0+} f_n(x) = \overline{\lim}_{x \to x_0+} f(x),$$

il faut et il suffit qu'il existe une suite décroissante de nombres positifs $t_m \leqq h$ *tendant vers zéro, telle que, à tout nombre* $\varepsilon > 0$, *on puisse faire correspondre un indice* $N(\varepsilon)$, *tel que pour tout* $n > N(\varepsilon)$, *il existe un autre indice* $M(\varepsilon, n)$, *tel qu'on ait*

$$\text{dist}(f_n(E^+(x_0, t_m)), f(E^+(x_0, t_m))) < \varepsilon \qquad \text{pour} \quad m > M(\varepsilon, n).$$

La condition est suffisante :

Si, en effet,

$$G_n^m = \overline{f_n(E^+(x_0, t_m))} \qquad \text{et} \qquad G^m = \overline{f(E^+(x_0, t_m))},$$

on a [(1), lemme 1]

$$\lim_{m\to\infty} \operatorname{dist}(G_n^m, G_n) = 0 \qquad \text{et} \qquad \lim_{m\to\infty} \operatorname{dist}(G^m, G) = 0.$$

ou bien

(1) $$(d) \lim_{m\to\infty} G_n^m = G_n \qquad \text{et} \qquad (d) \lim_{m\to\infty} G^m = G.$$

où

$$G_n = \bigcap_{m=1}^{\infty} G_n^m \neq 0 \qquad \text{et} \qquad G = \bigcap_{m=1}^{\infty} G^m \neq 0.$$

Mais, en considérant les ensembles G_n^m, G^m, G_n, G comme points de l'espace métrique 2^X, où $X = R_1$, et en tenant compte du lemme 1, on tire

$$(d) \lim_{n\to\infty} G_n = G,$$

ou bien

$$\lim_{n\to\infty} \operatorname{dist}(G_n, G) = 0,$$

d'où l'on a [(1), lemme 3]

$$\lim_{n\to\infty} \sup\{x : x \in G_n\} = \sup\{x : x \in G\} \qquad \text{et} \qquad \lim_{n\to\infty} \inf\{x : x \in G_n\} = \inf\{x : x \in G\},$$

c'est-à-dire

$$\lim_{n\to\infty} \varliminf_{x\to x_0+} f_n(x) = \varliminf_{x\to x_0+} f(x) \qquad \text{et} \qquad \lim_{n\to\infty} \varlimsup_{x\to x_0+} f_n(x) = \varlimsup_{x\to x_0+} f(x).$$

La condition est nécessaire :

On sait que $G_n = [a_n, b_n]$ et $G = [a, b]$, où

$$a_n = \varliminf_{x\to x_0+} f_n(x), \qquad b_n = \varlimsup_{x\to x_0+} f_n(x),$$
$$a = \varliminf_{x\to x_0+} f(x) \qquad \text{et} \qquad b = \varlimsup_{x\to x_0+} f(x),$$

et, puisque $\lim_{n\to\infty} a_n = a$ et $\lim_{n\to\infty} b_n = b$, grâce au lemme 2, on a

(2) $$(d) \lim_{n\to\infty} G_n = G.$$

La nécessité de la condition résulte aussitôt des relations (1), (2) et du lemme 1.

On a un théorème pareil pour les valeurs limites à gauche.

3. Supposons maintenant qu'il existe un nombre $h > 0$, tel que :

(i) $E^+(x_0, h) = (x_0, x_0 + h)$, où $x_0 \in E \cap E'$;

(ii) $I(f, x_0;\ E^+(x_0, h))$, $I(f_n, x_0;\ E^+(x_0, h)) \in R_1^\pi$ $(n = 1, 2, \ldots)$;

(iii) $f(x)$, $f_n(x)$ $(n = 1, 2, \ldots)$ soient continues dans $E^+(x_0, h)$; il en résulte, grâce au théorème 1, le

THÉORÈME 2. — *Afin que*

$$\lim_{n\to\infty} D_+ f_n(x_0) = D_+ f(x_0) \quad \text{et} \quad \lim_{n\to\infty} D^+ f_n(x_0) = D^+ f(x_0),$$

il faut et il suffit qu'il existe une suite décroissante de nombres positifs $t_m \leqq h$ *tendant vers zéro, telle que, à tout nombre* $\varepsilon > 0$ *on puisse faire correspondre un indice* $N(\varepsilon)$, *tel que, pour chaque* $n > N(\varepsilon)$, *il existe un autre indice* $M(\varepsilon, n)$, *tel qu'on ait*

$$\text{dist}\,(I(f_n, x_0; E^+(x_0, t_m)), I(f, x_0; E^+(x_0, t_m))) < \varepsilon \qquad \text{pour} \quad m > M(\varepsilon, n).$$

On a un théorème pareil pour les nombres dérivés à gauche.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) N. OECONOMIDIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1208.

(2) X est un espace métrique et Φ l'ensemble de nombres naturels.

(3) Pour les notations de cette Note, *voir* Note (1).

(4) N. OECONOMIDIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1056.

(5) C. KURATOWSKI, *Topologie*, I, Warszawa, 1952, p. 106.

(6) E. W. HOBSON, *The theory of functions of a real variable and the theory of Fourier's series*, I, Harren Press, Washington, 1950, p. 306.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctions polygonales et relations récurrentes.* Note (*) de M. **Hans Schwerdtfeger**, présentée par M. René Garnier.

Dans un travail antérieur ([1]), l'auteur a étudié les fonctions polygonales sur une division finie d'un intervalle de l'axe des abscisses pour obtenir une formule d'interpolation. Dans cette Note, nous considérons les fonctions polygonales dont les courbes dans un système de coordonnées x, y sont des polygones avec un nombre infini de côtés. Soient

$$-\infty \leqq a < \ldots < x_{-1} < x_0 < x_1 < x_2 < \ldots < b \leqq \infty \tag{1}$$

les abscisses des sommets (x_n, y_n) du polygone représentant la fonction $y = f(x)$. L'ensemble de toutes les fonctions $f(x)$ polygonales sur la division (1) est un espace vectoriel P réel à dimension ∞. Les fonctions

$$\varphi_n(x) = \varphi(x - x_{n-1}) \quad (n = \ldots, -1, 0, 1, \ldots), \qquad \varphi(x) = \frac{1}{2}(|x| + x)$$

constituent une base de P. On peut démontrer que toute fonction dans P peut être représentée sous la forme

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \varphi_n(x).$$

Nous dirons que deux fonctions $f(x)$, $g(x)$ sont orthogonales sur la division (1) si leur produit scalaire

$$(f, g) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f(x_n)\, g(x_n) = 0.$$

Il est facile de voir que le système des fonctions

$$\psi_n(x) = \frac{1}{x_n - x_{n-1}} \left[\varphi_n(x) - \frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{x_{n+1} - x_n} \varphi_{n+1}(x) + \frac{x_n - x_{n-1}}{x_{n+1} - x_n} \varphi_{n+2}(x) \right]$$

est un système orthogonal et normé; c'est-à-dire

$$(\psi_m, \psi_n) = \begin{cases} 0 & \text{si } m \neq n, \\ 1 & \text{si } m = n. \end{cases}$$

Il suffit de constater que

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \leqq x, \\ \dfrac{x - x_{n-1}}{x_n - x_{n-1}} & \text{si } x_{n-1} \leqq x \leqq x_n, \\ -\dfrac{x - x_{n+1}}{x_{n+1} - x_n} & \text{si } x_n \leqq x \leqq x_{n+1}, \\ 0 & \text{si } x \geqq x_{n+1}. \end{cases}$$

De plus, on a

$$(2) \qquad \sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n(x) = 1 \qquad (a \leqq x \leqq b)$$

et pour tous les $x \leqq x_m$

$$\varphi_n(x) = (x_n - x_{n-1})\,\psi_n(x) + (x_{n+1} - x_{n-1})\,\psi_{n+1}(x) + \ldots + (x_m - x_{n-1})\,\psi_m(x).$$

Le système des $\psi_n(x)$ est donc une base de P et toute fonction polygonale de P peut être représentée par sa « série de Fourier »

$$(3) \qquad f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \psi_n(x), \qquad a_n = (f, \psi_n) = f(x_n).$$

Dans cette série, pour chaque valeur de x il n'y a plus que deux termes (consécutifs) qui sont différents de zéro.

A l'aide de ce développement d'une fonction polygonale, on peut obtenir les solutions polygonales des équations linéaires à différences finies à coefficients constants et à second membre polygonal, et de quelques équations, et système d'équations, plus générales.

Nous introduisons l'opération

$$x \rightarrow y = \mathrm{T}(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} x_{n+1}\,\psi_n(x)$$

qui transforme linéairement chaque intervalle $\langle x_{m-1}, x_m \rangle$ dans le suivant $\langle x_m, x_{m+1} \rangle$. La fonction $\mathrm{T}(x)$ est croissante et peut être itérée

$$\mathrm{T}^k(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} x_{n+k}\,\psi_n(x) \qquad (k = \ldots, -1, 0, 1, \ldots)$$

et

$$f(\mathrm{T}(x)) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f(x_{n+1})\,\psi_n(x), \qquad \psi_m(\mathrm{T}(x)) = \psi_{m-1}(x).$$

Nous définissons l'opérateur différence généralisé

$$\Delta f(x) = f(\mathrm{T}x) - \mu f(x), \qquad \Delta^2 f(x) = f(\mathrm{T}^2 x) - (\mu + 1) f(\mathrm{T}x) + \mu f(x),$$

où $\mu \neq 0$ est une constante réelle [ou une matrice dans le cas où $f(x)$ est une fonction vectorielle]. Soit $\mathrm{F}(\Delta)$ un polygone en Δ à coefficients réels. Pour une fonction polygonale $f(x)$ donnée, nous considérons l'équation fonctionnelle

$$\mathrm{F}(\Delta)\, y = f(x)$$

à fonction inconnue y. On peut démontrer qu'on peut trouver une solution $y = g(x)$ polygonale pour laquelle on peut donner une formule explicite.

En particulier, nous considérons le cas

$$x_n = n, \qquad \mu = 1, \qquad \Delta f(x) = f(x+1) - f(x)$$

et l'équation spéciale

(4) $$\Delta^2 y + A\,\Delta y + B y = f(x),$$

où A, B sont des constantes. D'abord nous résolvons l'équation homogène

(5) $$\Delta^2 z + A\,\Delta z + B z = 0$$

par une fonction polygonale

$$z = h(x) = \sum_{n=-\infty} c_n \psi_n(x)$$

à coefficients c_n inconnus pour lesquels on obtient la relation

(6) $$c_{n+2} + (A-2)\,c_{n+1} + (1 - A + B)\,c_n = 0.$$

Pour deux valeurs c_p, c_{p+1} initiales données on peut calculer les autres lorsque $1 - A + B \neq 0$ (cas régulier). On aura donc deux solutions linéairement indépendantes.

Dans le cas de l'équation (4), nous commençons avec l'équation

$$\Delta^2 y_m + A\,\Delta y_m + B y_m = \psi_m(x)$$

qui est équivalente à la relation

(6') $$b_{n+2}^{(m)} + (A-2)\,b_{n+1}^{(m)} + (1 - A + B)\,b_n^{(m)} = \begin{cases} 0 & \text{si } n \neq m, \\ 1 & \text{si } n = m, \end{cases}$$

où les $b_n^{(m)}$ sont les coefficients de Fourier de la fonction $y_m = g_m(x)$ inconnue sur la division (1). On va obtenir une solution en prenant

$$b_n^{(m)} = 0 \quad (n \leq m+1), \qquad b_{m+2}^{(m)} = 1,$$
$$b_{m+p}^{(m)} = (2 - A)\,b_{m+p-1}^{(m)} - (1 - A + B)\,b_{m+p-2}^{(m)} \quad (p = 3, 4, \ldots).$$

On trouve que les $b_{m+p}^{(m)}$ ne dépendent pas de m. En écrivant

$$b_{m+j+2}^{(m)} = \beta_j \qquad (j = 0, 1, 2, \ldots)$$

on obtient

$$\beta_k = \sum_{\rho=0}^{\left[\frac{k}{2}\right]} (-1)^\rho \binom{k-\rho}{\rho} (2 - A)^{k-2\rho} (1 - A + B)^\rho$$

et

$$y_m = g_m(x) = \beta_0\,\psi_{m+2}(x) + \beta_1\,\psi_{m+3}(x) + \ldots.$$

Par le principe de la superposition linéaire, la solution de (4) sera obtenue sous la forme

(7) $$y = \sum_{m=-\infty}^{\infty} f(n)\,y_n.$$

Pour $y_n = g_n(x)$ cette série peut être divergente. Mais en ajoutant à $g_n(x)$ une solution convenable $z_n = -h_n(x)$ de l'équation homogène (5), on

aura, au lieu de (7), la fonction

$$(8) \qquad g(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} f(m)\,(g_m(x) - h_m(x))$$

qui est formellement une solution de (4). En déterminant les fonctions $h_m(x)$ par les conditions initiales $h_m(0) = g_m(0)$, $h_m(1) = g_m(1)$, on aura

$$g(0) = g(1) = 0 \quad \text{c'est-à-dire} \quad g(x) = 0 \quad (0 \leq x \leq 1).$$

Les coefficients de Fourier $c_n^{(m)}$ de $h_m(x)$ étant donnés par les relations (6) (dans le cas régulier) coïncidant avec les relations (6') pour les coefficients de $g_m(x)$, la série (8) sera réduite dans une somme finie. Pour $m > 0$, nous prenons $h_m(x) = 0$. On aura donc

$$(8') \qquad g(x) = f(0)\,g_0(x) + \sum_{n=1}^{\infty} (f(n)\,g_n(x) + f(-n)[g_{-n}(x) - h_{-n}(x)]),$$

où

$$g_n(x) = 0 \quad \text{si } x \leq n+1 \qquad (n = 1, 2, \ldots),$$
$$g_{-n}(x) = \beta_0\,\psi_{-n+2}(x) + \beta_1\,\psi_{-n+3}(x) + \ldots,$$
$$h_{-n}(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} c_m^{(-n)}\,\psi_m(x), \qquad c_{-n+2}^{(-n)} = \beta_0, \qquad c_{-n+3}^{(-n)} = \beta_1;$$

les autres $c_m^{(-n)}$ sont définis par (6).

Il s'ensuit que

$$g_{-n}(x) - h_{-n}(x) = 0 \quad \text{pour } x \geq -n+2 \qquad (n > 0)$$

et pour tous les x dans l'intervalle $-n+2 \leq x \leq n+1$ tous les termes de la série (8'), à l'exception d'un nombre fini, sont 0 et dans l'intervalle donné une solution de l'équation (4) sera représentée par la somme finie

$$g(x) = f(0)\,g_0(x) + \sum_{j=1}^{n-1} (f(j)\,g_j(x) + f(-j)\,[g_{-j}(x) - h_{-j}(x)])$$

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) H. SCHWERDTFEGER, *Canad. Math. Bull.*, 3, nº 1, 1960, p. 41-57.

AÉRODYNAMIQUE. — *Facteur thermique pariétal sur un cylindre circulaire en attaque oblique dans un écoulement supersonique.* Note (*) de MM. **Edmond A. Brun**, **Gia Ban Diep** et **Bernard Le Fur**, présentée par M. Henri Moureu.

1. Les résultats présentés comportent, d'une part, la distribution des nombres de Mach à l'extérieur de la couche limite, d'autre part, la distribution des températures de frottement pour des cylindres circulaires de diamètre D = 10 mm. Ces cylindres sont montés avec une plaque de garde distante de 8 mm de la paroi de la veine; l'angle de flèche Λ peut prendre les valeurs 36, 43, 50, 57 et 64°. Le nombre de Mach M_∞ dans la veine est égal à 2,42.

2. La détermination des nombres de Mach à l'extérieur de la couche limite, effectuée par l'un de nous ([1]), constitue la suite des expériences rapportées dans la référence ([2]).

Une microsonde de pression d'arrêt est placée dans l'écoulement. La position de l'extrémité de la sonde est définie par l'abscisse longitudinale x comptée à partir du point le plus en amont du cylindre, par l'azimut α et par la distance y à la paroi (*fig.* 1). L'axe de la microsonde se trouve dans un plan H, à la fois perpendiculaire au plan méridien π passant par l'extrémité de la sonde et parallèle à l'axe du cylindre et fait un angle β avec l'intersection de ces deux plans.

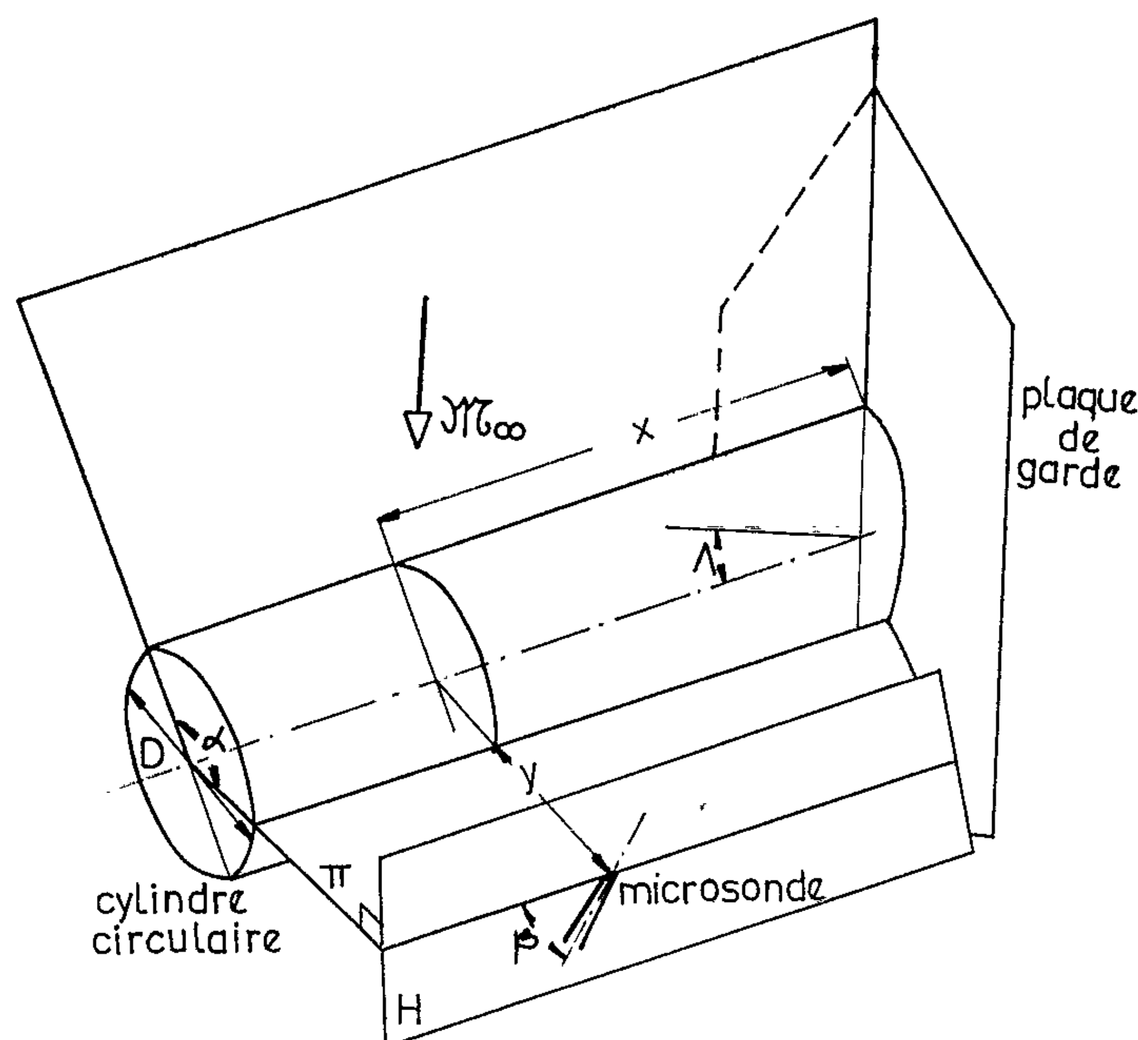
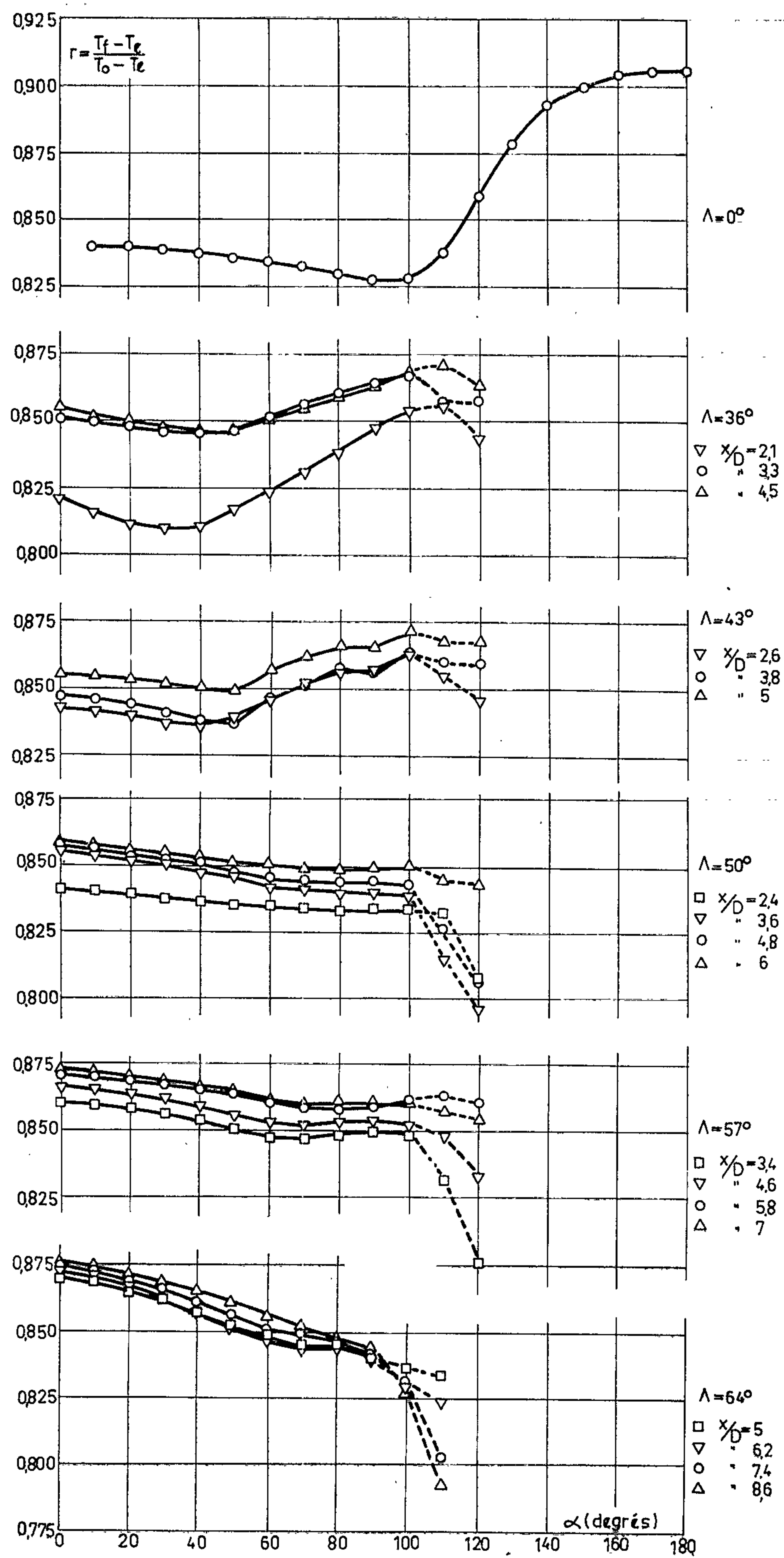


Fig. 1.



r = (Tf − Te)/(To − Te)
0,925
0,900
0,875
0,850
0,825
0,800
0,775
Λ=0°
Λ=36°
▽ X/D=2,1
○ " 3,3
△ " 4,5
Λ=43°
▽ X/D=2,6
○ " 3,8
△ " 5
Λ=50°
□ X/D=2,4
▽ " 3,6
○ " 4,8
△ " 6
Λ=57°
□ X/D=3,4
▽ " 4,6
○ " 5,8
△ " 7
Λ=64°
□ X/D=5
▽ " 6,2
○ " 7,4
△ " 8,6
α (degrés)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

Fig. 2.

Pour chaque valeur de l'angle β, on étudie la variation de la pression mesurée en fonction de la distance y, en conservant fixes les valeurs de l'abscisse x et de l'azimut α, qui définissent un point du cylindre. Par extrapolation de la courbe obtenue, on connaît la valeur de cette pression à la paroi ($y = 0$). Lorsqu'on conserve x et α constants, la pression extrapolée passe par un maximum pour un certain angle β; cette valeur maximale de la pression est la pression totale; la formule de Rayleigh permet alors d'avoir le nombre de Mach M_e à l'extérieur de la couche limite, la pression statique à la paroi étant connue.

3. Nous avons mesuré les températures pariétales d'une série de trois tubes circulaires, de même diamètre extérieur (10 mm), en plexiglas, d'épaisseurs respectives 1,5, 3 et 4,5 mm. A l'intérieur des tubes, un vide de 20 à 30 μ de mercure permet d'éliminer la convection naturelle et de réduire la conduction thermique de l'air.

Si l'on extrapole les valeurs des températures pariétales pour une épaisseur nulle, on obtient, par définition, la température de frottement T_f, température pariétale correspondant à un matériau parfaitement isolant.

Le facteur thermique pariétal r est donné par l'expression

$$r = \frac{T_f - T_e}{T_0 - T_e}; \tag{1}$$

T_0 est la température totale, qui est connue, et T_e est la température à l'extérieur de la couche limite donnée par

$$T_e = \frac{T_0}{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_e^2}. \tag{2}$$

Nous avons porté, sur la figure 2, les courbes représentatives de r en fonction de l'azimut α, pour différentes valeurs de x/D et de l'angle de flèche Λ. A titre de comparaison, nous avons reporté la courbe donnant r en fonction de α pour le cylindre en attaque droite, obtenue par une méthode différente ([3]).

On remarquera que les valeurs du facteur thermique pariétal croissent, lorsqu'on s'éloigne de la plaque de garde, et tendent vers des valeurs supérieures à celles correspondant au régime laminaire pour un cylindre en attaque droite.

Le fait qu'on obtienne des valeurs aussi élevées, bien que le nombre de Reynolds rapporté au diamètre du cylindre soit seulement de l'ordre de 10^4, peut être expliqué par la superposition, à un écoulement laminaire, de tourbillons de Görtler dirigés le long des lignes de courant qui introduisent une dissipation d'énergie supplémentaire. Ces tourbillons ont été visualisés sur des ailes en flèche par Grégory, Stuart et Walker ([4]).

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) GIA BAN DIEP, *J. Rech. C. N. R. S.*, septembre 1963 (sous presse).

(2) GIA BAN DIEP et B. LE FUR, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 59, juin 1962.

(3) ED. A. BRUN, GIA BAN DIEP et L. MALAVARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 63.

(4) N. GRÉGORY, J. T. STUART et W. S. WALKER, *On the stability of three-dimensional boundary layer with application to the flow due to a rotating disk* (*Symposium on boundary layer effects in Aerodynamics*, National Physical Laboratory, March 31-April 1st 1955).

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Solution explicite approchée du problème du rideau vertical rigide soumis à une dénivellation de terrain.* Note (*) de M. **Robert Nègre**, présentée par M. Albert Caquot.

Le rideau rigide a une largeur infinie perpendiculairement au plan de sa coupe transversale (problème à deux dimensions). Il supporte une dénivellation d, son épaisseur est négligeable; il en est de même de son poids. Le massif est plan, horizontal et non chargé, le sol est sans cohésion, homogène, de densité apparente γ, d'angle de frottement interne φ. L'angle de frottement sol-rideau est δ. (L'orientation des contraintes sur les parois est donnée figure 1.) Nous faisons l'hypothèse de l'équilibre limite le long des parois.

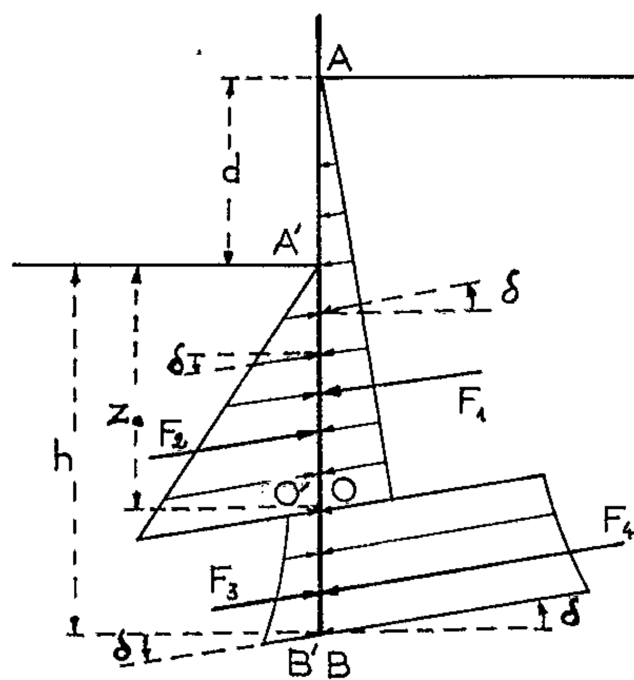


Fig. 1.

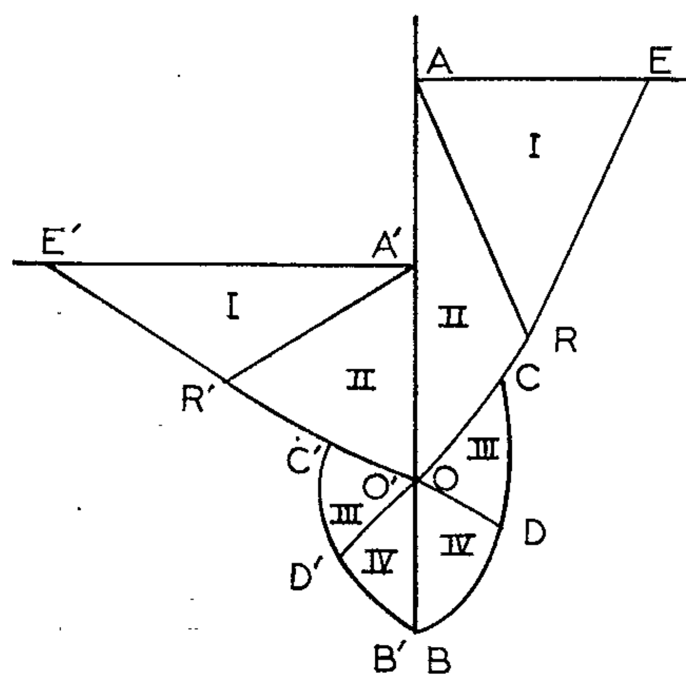


Fig. 2.

Mise en équation du problème. — Les contraintes le long des parois, forment quatre systèmes de vecteurs parallèles inclinés de δ sur l'horizontale : nous appellerons F_1, F_2, F_3, F_4 les valeurs absolues des vecteurs uniques, équivalents chacun à ces systèmes de forces. F_1, F_2, F_3, F_4 et leurs moments, par rapport au centre de rotation O, MF_1, MF_2, MF_3, MF_4, dépendent de la position de ce dernier. En écrivant l'équilibre de la fondation :

— équilibre des forces en projection sur une droite inclinée de δ sur l'horizontale

$$F_1 - F_2 - F_3 + F_4 = 0;$$

— équilibre de rotation

$$MF_1 - MF_2 + MF_3 - MF_4 = 0,$$

nous obtenons un système de deux équations à deux inconnues, la profondeur Z_0 du centre de rotation et la fiche h.

Le calcul est fait en variables adimensionnelles, la contrainte de référence étant γd.

Détermination des contraintes le long des parois [1]. — A (ou A′) et O (ou O′) étant des points de discontinuités, le réseau de caractéristiques présente quatre zones distinctes (voir *fig.* 2 et 3) :

— Zone 1, RAE (ou R′A′E′);
— Zone 2, OAC (ou O′A′C′);
— Zone 3, OCD (ou O′C′D′);.
— Zone 4, ODB (ou O′D′B′).

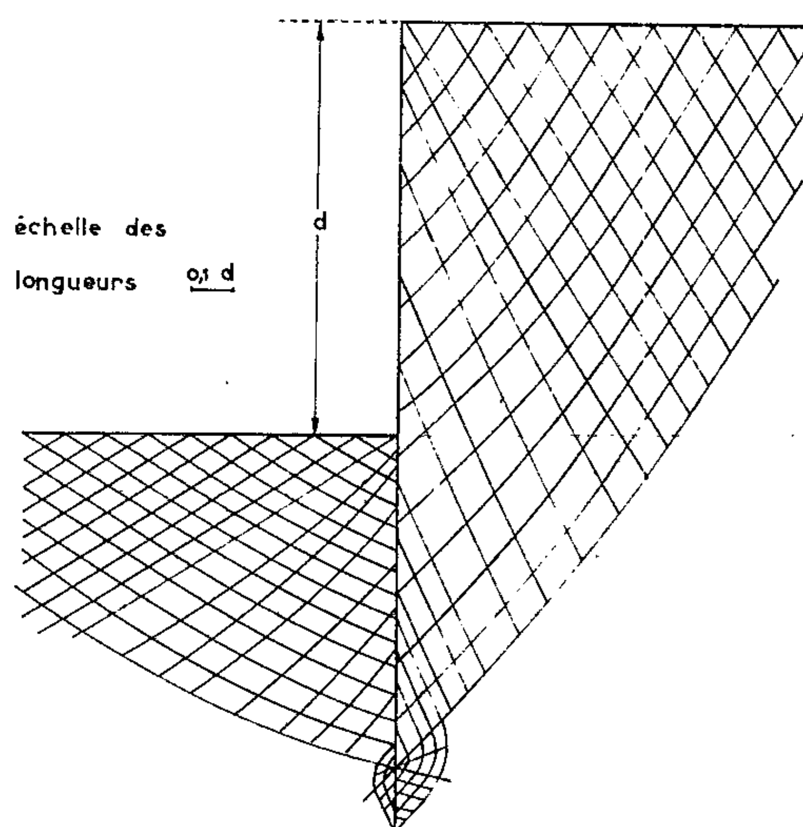


Fig. 3.

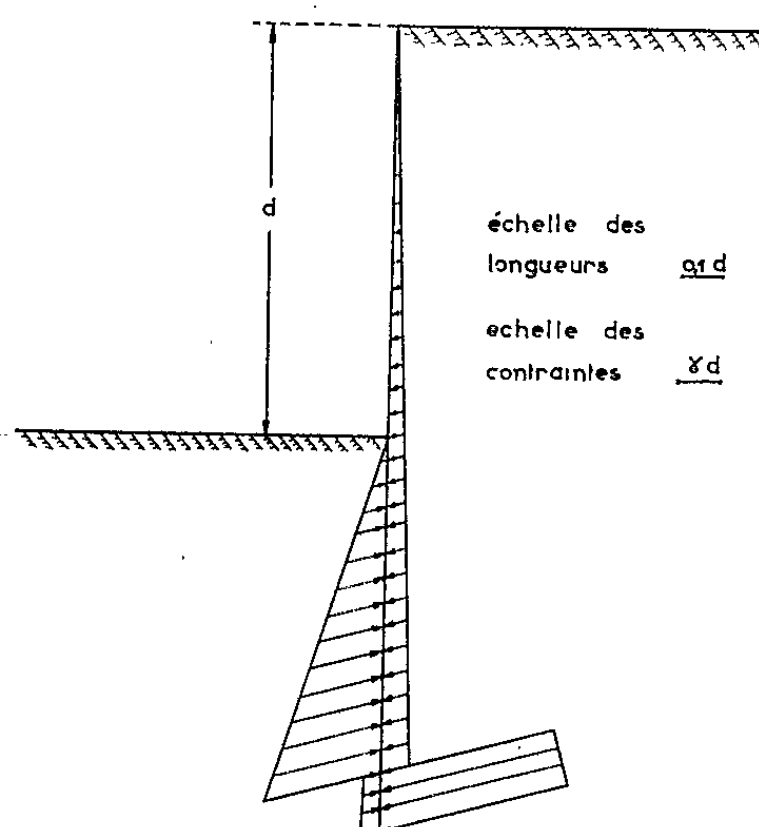


Fig. 4.

La répartition des contraintes le long de AO (ou A′O′) est obtenue par l'intégration du système suivant (en coordonnées polaires r, θ) [(6), (10)] :

$$\frac{d\psi}{d\theta} = \frac{\cos\theta - \sin\rho\cos(2\psi+\theta) - S\cos^2\rho}{2S\sin\rho\,(\cos2\psi - \cos\rho)} - 1,$$

$$\frac{ds}{d\theta} = \frac{-\sin(2\psi+\theta) + S\sin2\psi}{\cos2\psi - \sin\rho},$$

avec

$$\sigma = rS(\theta),$$

$$\psi = \psi(\theta), \qquad \psi = \varphi - \theta,$$

σ étant la contrainte moyenne, $\sigma = 1/2\,(\sigma_1 + \sigma_2)$ (σ_1 et σ_2 contraintes principales majeure et mineure);

φ, angle de la contrainte principale majeure avec Ox.

La répartition des contraintes le long de OB (ou O′B′) résulte de la solution des équations aux dérivées partielles du type hyperbolique de

W. W. Sokolovski [(6), (10)]

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} + \operatorname{tg}\left(\frac{\xi - \eta}{2} + \mu\right)\frac{\partial \xi}{\partial y} = a(\rho, X, Y, \xi, \eta),$$
$$\frac{\partial \eta}{\partial x} + \operatorname{tg}\left(\frac{\xi - \eta}{2} - \mu\right)\frac{\partial \eta}{\partial y} = b(\rho, X, Y, \xi, \eta),$$

avec

$$\mu = \frac{\pi}{4} - \frac{\rho}{2},$$
$$\left.\begin{matrix}\xi\\ \eta\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2}\operatorname{cotg}\rho \log\sigma \pm \varphi,$$
$$\left.\begin{matrix}a\\ b\end{matrix}\right\} = \mp \frac{X\sin(\varphi \mp \mu) - Y\cos(\varphi \mp \mu)}{2\sigma \sin\rho\cos(\varphi \pm \mu)},$$

X et Y étant les forces de volume (soit $X = 0$; $Y = -1$ dans notre système d'axes).

Modes d'intégrations. — Nous avons utilisé la méthode d'approximation non linéaire, due à MM. Kravtchenko et Sibille et développée par M. Dembicki [(4), (5), (7), (9)]. Cette méthode est très rapide et n'exige pas l'emploi d'un ordinateur électronique; cependant dans son état actuel, ne pouvant pas justifier de façon rigoureuse la précision des résultats, nous l'avons comparée à la méthode des différences finies.

Notre calcul, présentant la particularité d'effectuer le passage de deux discontinuités, constituera pour cette méthode un test important.

Nous avons effectué le calcul pour $\rho = 26^{\circ}$ et $\delta = 12^{\circ}$ et obtenu :

$$z_0 = 0{,}80, \qquad h = 0{,}945.$$

Le long de AO (ou A′O′), nous avons utilisé un développement limité au 4e ordre pour S (θ), la répartition est linéaire, les contraintes à la distance unité étant K et K′ coefficients de poussée et butée.

Pour AO :

$$K = 0{,}356.$$

Par interpolation graphique, nous obtenons 0,36 pour le coefficient de MM. Caquot et Kérisel (3).

Pour A′O′ :

$$K' = 3{,}896;$$

le coefficient de MM. Caquot et Kerisel obtenu par interpolation est 3,61.

Les tableaux ci-dessous donnent les valeurs de ξ et η le long de OB (ou O′B′) obtenues en utilisant l'approximation linéaire :

Le long de OB. — $-Y$.	Variable ξ. Différences finies.	Variable ξ. Approximation non linéaire.	Variable η. Différences finies.	Variable η. Approximation non linéaire.
0,000	1,521	1,510	0,817	0,807
0,029	1,536	1,518	0,833	0,815
0,059	1,551	1,526	0,848	0,823
0,088	1,566	1,534	0,863	0,831
0,146	1,596	1,551	0,892	0,848

Le long de O′ B′. — — Y.	Variable ξ.		Variable η.	
	Différences finies.	Approximation non linéaire.	Différences finies.	Approximation non linéaire.
0,000	—1,736	—1,660	1,121	1,197
0,036	—1,702	—1,626	1,155	1,231
0,072	—1,668	—1,593	1,189	1,264
0,107	—1,636	—1,560	1,221	1,297
0,143	—1,605	—1,526	1,252	1,331

Les figures 3 et 4 donnent le réseau des caractéristiques et la répartition des contraintes.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) Signalons que M. Kravtchenko a contribué à former le schéma résolutif que nous utilisons.

(2) J. Biarez et R. Nègre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2513.

(3) A. Caquot et J. Kérisel, *Tables for the calculation of Passive pressure, active pressure and Bearing capacity of fondations*, Gauthier-Villars, Paris, 1948.

(4) E. Dembicki, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1962.

(5) E. Dembicki et R. Sibille, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 593.

(6) J. Kravtchenko, *Cours de Mathématiques appliquées à la Mécanique des sols*, Faculté des Sciences de Grenoble.

(7) J. Kravtchenko et R. Sibille, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 79.

(8) R. Nègre, *Thèse de 3e cycle*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1959.

(9) R. Sibille, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 365.

(10) W. W. Sokolovski, *La statique des milieux cohérents*, *Édition d'État de la littérature technico-théorique* (en russe), Moscou, 2e édition, 1954, p. 1-270.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides,
Faculté des Sciences, 44, Avenue Félix Viallet, Grenoble, Isère.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Une relation entre le propagateur et les solutions de l'équation correspondante à supports dans le temps.* Note (*) de M. **Mustapha Raïs**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Sur une variété riemannienne V_n de type hyperbolique normal, on démontre que tout noyau régulier solution de l'équation $LT = (\Delta + b^\rho \partial_\rho + c)\,T = 0$, à support dans le temps, est combinaison linéaire finie de dérivées de ${}^tG$, G étant le propagateur. Cas où L est auto-adjoint. Formes de solutions symétriques ou antisymétriques de l'équation des ondes.

a. Soit V_n une variété différentiable C^∞, orientée, munie d'une métrique riemannienne de type hyperbolique normal, sur laquelle on introduit l'opérateur différentiel linéaire :

$$Lu = \Delta u + b^\rho \partial_\rho u + cu,$$

où b [resp. c] est une 1-forme [resp. une 0-forme] sur V_n et Δ le laplacien dans la métrique donnée.

Soit $\Gamma_{x'}$ le conoïde caractéristique de sommet x' et Ω un voisinage convenable de x' tel que $\Gamma_{x'}$ y soit régulier ([1]). Si l'on note $\Gamma^+_{x'}$ et $\Gamma^-_{x'}$ les demi-conoïdes de $\Gamma_{x'}$ dirigés respectivement vers le futur et le passé de x', ces deux ensembles constituent un recouvrement fermé de Γ_x.

D'après un théorème de Schwartz ([2]), toute distribution T à support dans $\Gamma_{x'}$ s'écrit sous la forme

$$T = T_1 + T_2,$$

avec

$$\operatorname{supp}(T_1) \subset \Gamma^+_{x'}, \qquad \operatorname{supp}(T_2) \subset \Gamma^-_{x'},$$

$T_1 = T$ et $T_2 = 0$ dans l'ouvert complémentaire dans Ω de $\Gamma^-_{x'}$;
$T_1 = 0$ et $T_2 = T$ dans l'ouvert complémentaire dans Ω de $\Gamma^+_{x'}$.

b. Dans ce qui suit, T désignera un noyau régulier solution de l'équation $L\,u = 0$, tel que pour tout x'

$$\operatorname{supp}(T) \subset \Gamma_{x'}.$$

En utilisant la décomposition $T = T_1 + T_2$, on a

$$LT_1 = -LT_2$$

et

$$\operatorname{supp}(LT_1) = \operatorname{supp}(LT_2) = \{x'\}.$$

Ceci entraîne, d'après la théorie des distributions ([2]), que

$$LT_1 = -LT_2 = \sum_{|p| \leq m} c_p D^p_{x'} \delta(x, x') \qquad (m \in \mathbf{N}),$$

où $\delta(x, x')$ est le noyau de l'application identique de $\mathcal{D}$ dans $\mathcal{D}'$

$$D^p_{x'} = \frac{\partial^{p_1 + \ldots + p_n}}{\partial x'^{p_1}_1 \ldots \partial x'^{p_n}_n} \qquad \text{et} \qquad |p| = p_1 + \ldots + p_n.$$

En utilisant les notations du calcul tensoriel, on a

$$L_x T_1 = - L_x T_2 = C^{p_1 \dots p_n}(x') \nabla^{x'}_{p_1 \dots p_n} \delta(x, x') \qquad (|p| \leq m),$$

T_1 [resp. T_2] est ainsi l'unique solution à support compact dans le passé [resp. dans le futur] de l'équation ci-dessus.

Il vient alors, de manière évidente,

$$T_1 = \quad C^{p_1 \dots p_n}(x') \nabla^{x'}_{p_1 \dots p_n} E^{*+}(x', x)$$

et

$$T_2 = - C^{p_1 \dots p_n}(x') \nabla^{x'}_{p_1 \dots p_n} E^{*-}(x', x),$$

où E^{*+} et E^{*-} sont les noyaux élémentaires de L (1).

Donc

$$T = C^{p_1 \dots p_n}(x') \nabla^{x'}_{p_1 \dots p_n} G^* = - C^{p_1 \dots p_n}(x') \nabla^{x'}_{p_1 \dots p_n} ({}^t G),$$

où G^* [resp. G] est le propagateur scalaire, relatif à L^* [resp. relatif à L] et ${}^tG$ le noyau transposé de G.

On a ainsi le résultat : *Tout noyau régulier solution de l'équation* $L_x T = 0$ *à support dans le temps est de la forme :*

$$T = C^{p_1 \dots p_n}(x') \nabla^{x'}_{p_1 \dots p_n} ({}^t G) \qquad (|p| \leq m),$$

où les C^p *sont des champs de tenseurs* C^∞.

c. Si L est auto-adjoint : ${}^tG = - G$ (1) et, avec les mêmes hypothèses que ci-dessus,

$$T = C^{p_1 \dots p_n}(x') \nabla^{x'}_{p_1 \dots p_n} G \qquad (|p| \leq m).$$

Ce résultat est valable pour les systèmes hyperboliques (3) (au sens de Leray) et se généralise dans le cadre de la théorie des tenseurs distributions sur V_n de Lichnerowicz (1).

d. Considérons l'équation des ondes

$$(\square + c) T = 0$$

sur $\mathbf{R}^n$. On a alors le résultat suivant :

Toute solution distribution $T(x)$ de cette équation, à support dans le cône d'ondes de sommet o et impaire (resp. paire] en x est de la forme

$$T(x) = \sum_{|p| \leq m} c_p D^p_x \hat{G}(x) \qquad (|p| \text{ pair}) \ [\text{resp. } |p| \text{ impair}],$$

où $\hat{G}$ est le propagateur de Jordan-Pauli.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) A. LICHNEROWICZ, *I. H. E. S.*, n° 10, 1961.

(2) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, Hermann, Paris.

(3) Y. CHOQUET-BRUHAT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 29.

(*Faculté des Sciences*, 16, *quai Claude-Bernard*, *Lyon*.)

PHYSIQUE QUANTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul des constantes de force anharmoniques par la méthode de l'interaction de configuration.* Note (*) de MM. **Marcel Allavena** et **Savo Bratož**, présentée par M. Louis de Broglie.

Récemment on a proposé une méthode de calcul non empirique des constantes de force harmoniques basée sur les approximations du champ autocohérent et de l'interaction de configurations [1]. Dans le cadre de la dernière approximation, nous avons appliqué cette méthode au calcul des constantes de force anharmoniques. La fonction d'onde moléculaire est représentée par un développement de la forme

$$\Psi = \sum_s d_{is}\Phi_s \qquad (0 \leq s \leq n).$$

Les Φ_s sont des déterminants construits sur une base de fonctions monoélectroniques orthonormées. L'énergie moléculaire s'écrit :

$$(1) \qquad E_i = \sum_{st=1}^{N} d_{is}\, d_{it}\, H_{st} + \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}.$$

Les H_{st} sont les éléments de matrice $\langle \Phi_s \mid H^{el} \mid \Phi_t \rangle$ et H^{el} l'hamiltonien des électrons dans le champ des noyaux. Les Z_a représentent les charges des noyaux et les R_{ab} les distances internucléaires. En dérivant deux fois l'équation (1) par rapport à ces distances R_{ab} on obtient les constantes de force harmoniques

$$E_i^{XY} = F_{ii}^{XY} + 2\sum_k{}' \frac{F_{ik}^X F_{ik}^Y}{E_i - E_k} + \sum_{a<b} Z_a Z_b \frac{2R_{ab}^X R_{ab}^Y - R_{ab} R_{ab}^{XY}}{R_{ab}^3}.$$

Les notations sont les suivantes : X et Y représentent les dérivations $\partial/\partial R_{ab}$, $\partial/\partial R_{cd}$, $F_{ii}^{XY} = \sum_{st} d_{is}\, d_{it}\, H_{st}^{XY}$, $F_{ik}^X = \sum_{st} d_{is}\, d_{kt}\, H_{st}^X$ et enfin $H_{st}^X = \partial/\partial R_{ab} (\langle \Phi_s \mid H^{el} \mid \Phi_t \rangle)$.

Une nouvelle dérivation de l'équation (1) par rapport à l'une des distances R_{ab}, R_{cd}, etc, conduit aux constantes de force cubiques. Pour simplifier la formule résultante, on s'aide des relations auxquelles satisfont les coefficients d_{is} et leurs dérivées

$$\sum_t d_{it}(H_{st} - E_i\delta_{st}) = 0,$$

$$\sum{}' \frac{F_{ik}^X}{E_i - E_k} d_{kh} = d_{ih}^X,$$

$$\sum_k{}' \frac{U(X, Y)}{(E_i - E_k)} d_{kh} - \sum_k{}' \frac{F_{ik}^X F_{ik}^Y}{(E_i - E_k)^2} d_{kh} = d_{ih}^{XY},$$

où la fonction U (X, Y) a pour expression

$$U(X, Y) = F_{ik}^{XY} - \frac{F_{ii}^{X} F_{ik}^{Y} + F_{ii}^{Y} F_{ik}^{X}}{E_i - E_k} + \sum_{l}{}' \frac{E_{il}^{X} F_{kl}^{Y} + F_{il}^{Y} F_{kl}^{X}}{E_i - E_l}.$$

Après substitution de ces formules dans la relation donnant les dérivées troisièmes on obtient la formule finale

$$E_i^{XYZ} = F_{ii}^{XYZ} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left\{ \sum_{k}{}' \frac{F_{ik}^{\alpha} F_{ik}^{\beta\gamma}}{E_i - E_k} + \sum_{k}{}' \frac{F_{ii}^{\alpha} F_{ik}^{\beta} F_{ik}^{\gamma}}{(E_i - E_k)^2} + \sum_{k}{}' \sum_{l}{}' \frac{F_{ik}^{\alpha} F_{il}^{\beta} F_{kl}^{\gamma}}{(E_i - E_k)(E_i - E_l)} \right\}$$
$$+ \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}^{4}} \left\{ R_{ab}^{2} R_{ab}^{XYZ} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} R_{ab}^{\alpha} (R_{ab}^{\beta} R_{ab}^{\gamma} - R_{ab} R_{ab}^{\beta\gamma}) \right\},$$

$\sum_{\alpha,\beta,\gamma}$ représente une sommation sur X, Y, Z avec $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

A titre de vérification on a comparé les expressions E_i^{XX}, E_i^{XXX}, aux termes du deuxième et troisième ordre de la théorie des perturbations. En effet, si l'on développe en série de Taylor par rapport au paramètre λ l'énergie $E_i = \langle \Psi_i | H_0 + \lambda H_1 | \Psi_i \rangle$ et si l'on tient compte du fait que

$$H_{st}^{\lambda} = \langle \Phi_s | H_1 | \Phi_t \rangle \qquad \text{et} \qquad H_{st}^{\lambda\lambda} = H_{st}^{\lambda\lambda\lambda} = 0,$$

on trouve aisément

$$E_i^{(2)} = \frac{E_i^{\lambda\lambda}}{2}, \qquad E_i^{(3)} = \frac{E_i^{\lambda\lambda\lambda}}{6},$$

Les corrections apportées à l'énergie par la théorie des perturbations au deuxième et troisième ordre coïncident donc avec les termes en λ^2 et λ^3 de la série de Taylor; ceci est évidemment un résultat attendu.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) S. BRATOŽ, *Calcul des fonctions d'onde moléculaires* (C. N. R. S., Paris, 1958), p. 287.

ÉLECTRICITÉ. — *Un type de filtre dissipatif en basse fréquence.* Note (*) de M. **Serge Lefeuvre**, présentée par M. Charles Camichel.

Proposition d'un type de filtre réalisant une adaptation parfaite quelle que soit la fréquence.

Considérons le quadripôle représenté par la figure 1; son impédance itérative est constante et égale à R quelle que soit la fréquence pourvu que soit réalisée la condition

$$ZZ' = R^2. \tag{1}$$

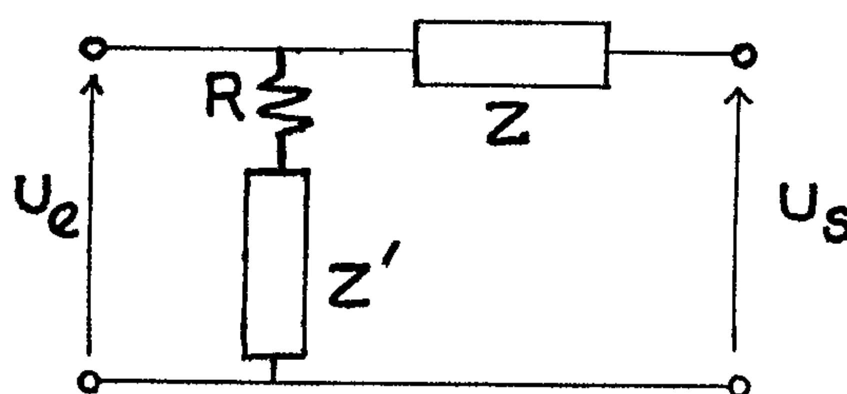


Fig. 1.

Il est ainsi possible de réaliser des filtres parfaitement adaptés quelle que soit la fréquence. Soient U_e et U_s les tensions d'entrée et de sortie, quand la cellule est fermée sur R, on a

$$U_s = \frac{R}{R+Z} U_e$$

et pour n cellules quelconques :

$$U_s = R^n \prod_1^n \left(\frac{1}{R+Z_i}\right)^{m_i} U_e, \qquad \text{avec} \quad \sum_1^n m_i = n. \tag{2}$$

Cette expression met en évidence les pôles et les zéros de transmission et montre que chaque cellule agit comme si elle était seule. Il est donc possible d'étudier le filtre en deux étapes : considérer d'abord m cellules identiques puis faire le produit des fonctions de transfert. D'autre part, on sait qu'on peut se borner à l'étude des filtres passe-bas et qu'il suffit d'appliquer des transformations du type ω en $-1/\omega$, ω en $a\omega - (b/\omega)$ et ω en $-a\omega + (b/\omega)$ pour obtenir des filtres passe-haut, passe bande et coupe-bande.

Filtre passe-bas. — Faisons $Z = jL\omega$ et $Z' = 1/jC\omega$ la relation (2) devient

$$U_s = \left(\frac{R}{R+jL\omega}\right)^m U_e$$

et

$$|U_s| = \left[1 + \left(\frac{L\omega}{R}\right)^2\right]^{-\frac{m}{2}} |U_e|.$$

Si P_e et P_s sont les puissances disponibles à l'entrée et à la sortie du filtre, il vient

(3) $$\frac{P_s}{P_e} = \left[1 + \left(\frac{L\omega}{R}\right)^2\right]^{-m}.$$

Cherchons le filtre à m cellules identiques R, L_m, C_m tel que

$$\frac{P_s}{P_e} = \left[1 + \left(\frac{L\omega_0}{R}\right)^2\right]^{-m} = k^{-1} \qquad (k > 1),$$

c'est-à-dire tel que sa courbe de réponse passe par un point fixe (ω_0, k) quel que soit m. Il vient

$$\frac{L_m \omega_0}{R} = \sqrt{k^{\frac{1}{m}} - 1}.$$

Cette relation, avec la relation (1) $L_m/C_m = R^2$ permet de calculer les éléments du filtre.

La relation (2) devient alors

$$\frac{P_s}{P_e} = \left[1 + \left(k^{\frac{1}{m}} - 1\right)\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^{-m}.$$

Cette expression permet de construire des abaques. La courbe limite, obtenue pour un très grand nombre de cellules a pour équation

$$\frac{P_s}{P_e} = k^{-\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2}.$$

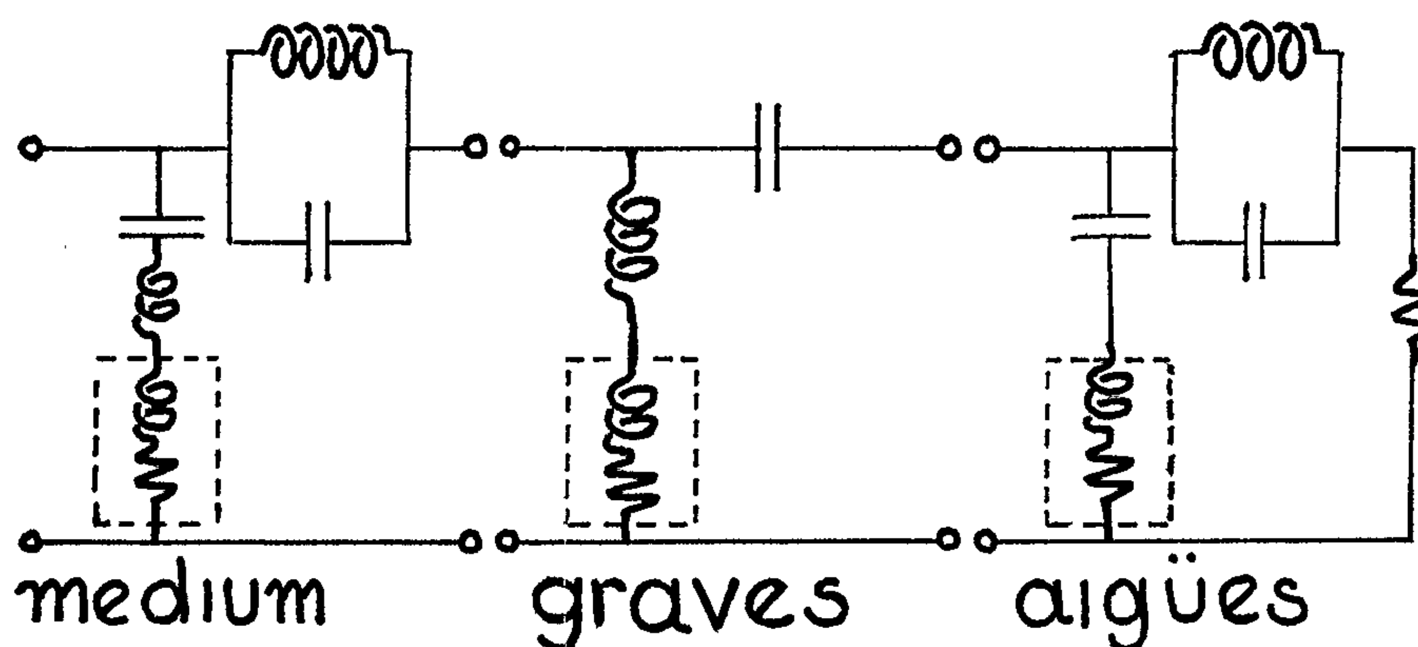


Fig. 2.

Cette dernière expression montre qu'il n'est pas possible de réaliser des filtres à coupure nette en itérant des cellules identiques; ce résultat est obtenu en utilisant en plus des cellules coupe bande. La fonction de

transfert de l'ensemble du filtre se calcule d'une manière très simple puisqu'il suffit de faire le produit des fonction de transfert partielles.

D'autre part, ce type de filtre est très intéressant si l'on veut orienter l'énergie dans des charges différentes suivant la fréquence. La figure 2 montre à titre d'exemple la réalisation d'un filtre pour trois haut-parleurs (la dernière cellule est un filtre passe bande, pour tenir compte de la self de haut-parleur).

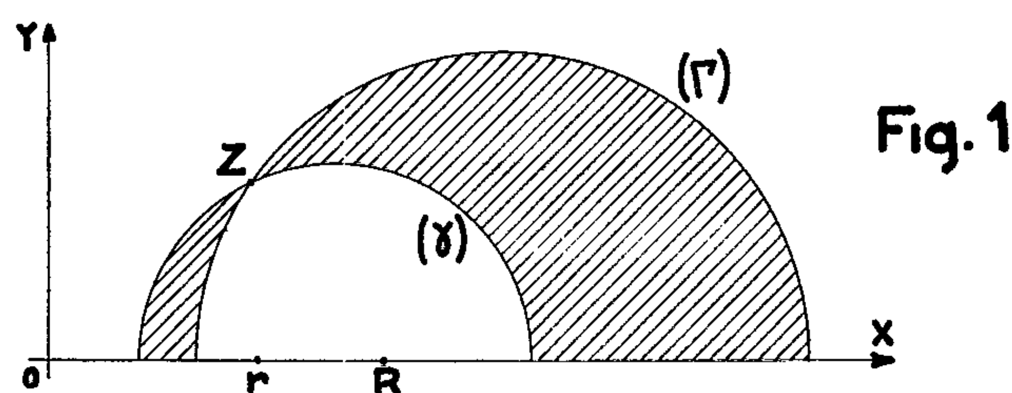
(*) Séance du 13 mai 1963.

(*Laboratoire d'Électronique et de Haute-Fréquence, E.N.S.E.E.H.T.,*
2, rue Camichel, Toulouse.)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la transformation d'impédances par lignes en chaîne.* Note (*) de M. **Jean-Claude Matheau**, présentée par M. Charles Camichel.

Étant donnée une impédance Z; Z′ peut être transformée en Z à l'aide de tronçons de lignes sans pertes disposés en série d'impédances caractéristiques limitées ($r < R_c < R$). On donne le domaine d'évolution de Z′ pour que la transformation soit possible.

Soient Z un point du plan complexe, (γ) et (Γ) les cercles des faisceaux f et $\mathcal{F}$ à points limites ($-r$, o) (r, o) et ($-$ R, o) (R, o) passant par Z (*fig.* 1). Pour tout Z′ appartenant au domaine hachuré ($\mathfrak{D}$) dit associé à Z, il existe un tronçon de ligne sans pertes d'impédance caractéristique R_c transformant Z′ en Z, avec $r < R_c < R$.



$(Z_1, \overline{Z}_1)$, $(Z_2, \overline{Z}_2)$ étant les couples de points d'intersection des cercles des faisceaux f et $\mathcal{F}$ tangents à (γ) et (Γ), ils seront dits couples associés à Z.

Lorsqu'un des couples associés à Z se déplace sur l'axe réel, Z décrit le lieu (C) d'équation paramétrique

$$X = \frac{\Lambda R^2 r^2}{\Lambda^2 (R^2 + r^2) - R^2 r^2}, \qquad Y = \frac{R r \sqrt{R^2 + r^2}}{\Lambda^2 (R^2 + r^2) - R^2 r^2} \sqrt{(R^2 - \Lambda^2)(\Lambda^2 - r^2)}.$$

L'autre couple associé à Z décrit alors (C_1)

$$X_1 = \frac{\Lambda R^2 r^2}{(R^4 + R^2 r^2 + r^4) - \Lambda^2 (R^2 + r^2)},$$

$$Y_1 = \frac{\sqrt{(R^4 + R^2 r^2 + r^4)(R^2 + r^2)}}{(R^4 + R^2 r^2 + r^4) - \Lambda^2 (R^2 + r^2)} \sqrt{(R^2 - \Lambda^2)(\Lambda^2 - r^2)}.$$

Les couples associés à Z_1 décrivent, l'un (C), l'autre (C_2)

$$X_2 = \frac{\Lambda R^4 r^4}{\Lambda^2 (R^4 + r^4)(R^2 + r^2) - R^2 r^2 (R^4 + R^2 r^2 + r^4)},$$

$$Y_2 = \frac{R r \sqrt{(R^4 + R^2 r^2 + r^4)(R^4 + r^4)(R^2 + r^2)}}{\Lambda^2 (R^4 + r^4)(R^2 + r^2) - R^2 r^2 (R^4 + R^2 r^2 + r^4)} \sqrt{(R^2 - \Lambda^2)(\Lambda^2 - r^2)}.$$

$\mathcal{C}$, $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_2$ seront les portions du plan extérieures respectivement aux courbes (C), (C_1) et (C_2) orientées dans le sens des Λ croissants (on a toujours $r \leq \Lambda \leq R$).

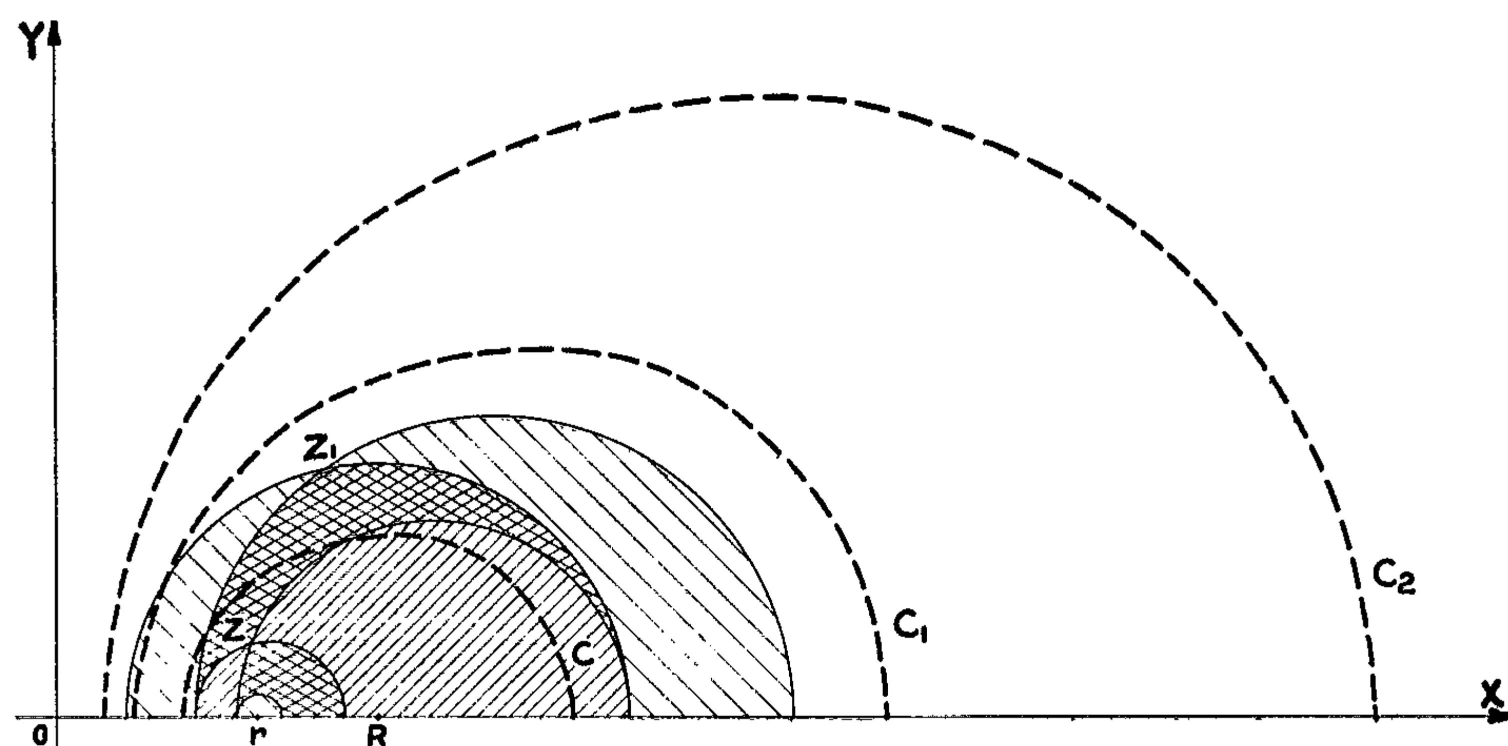


Fig. 2

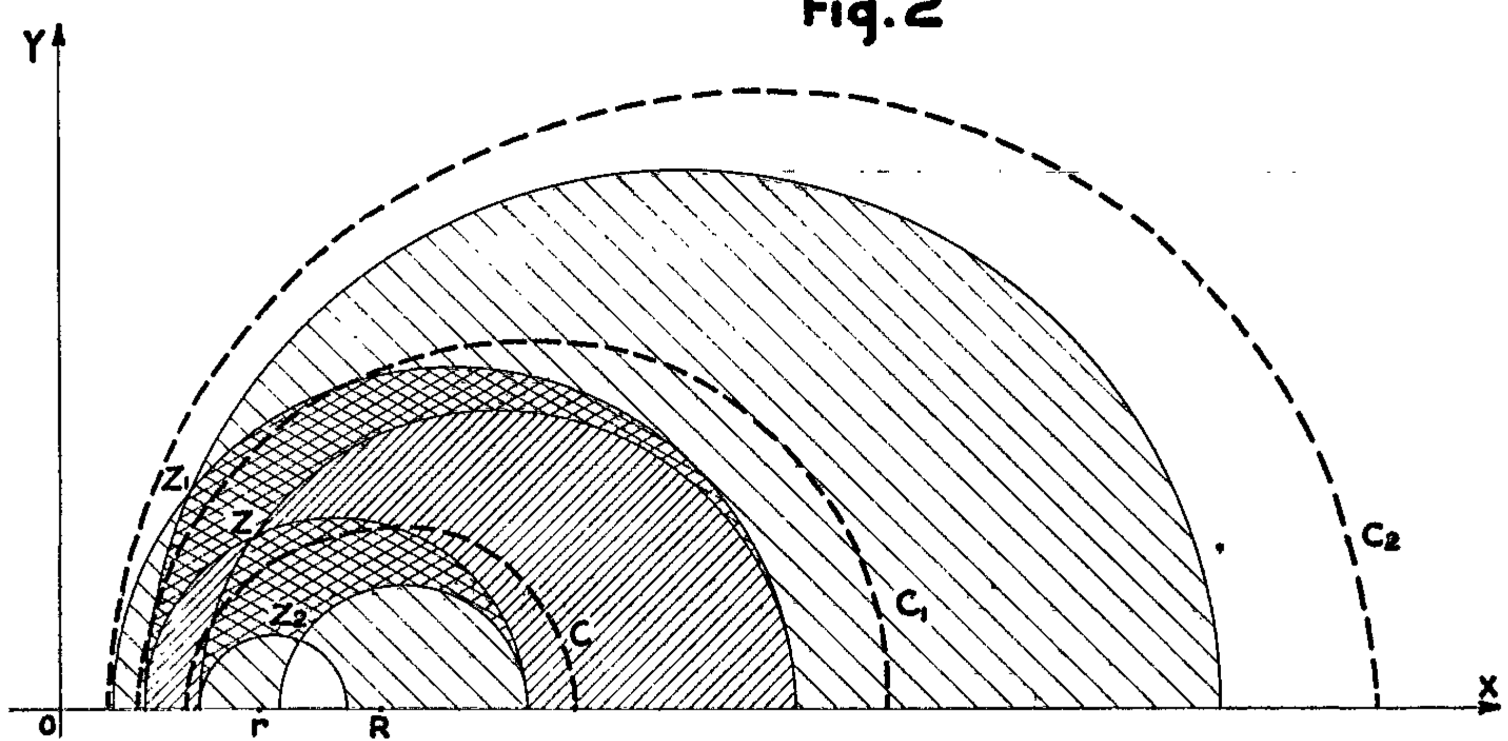


Fig. 3

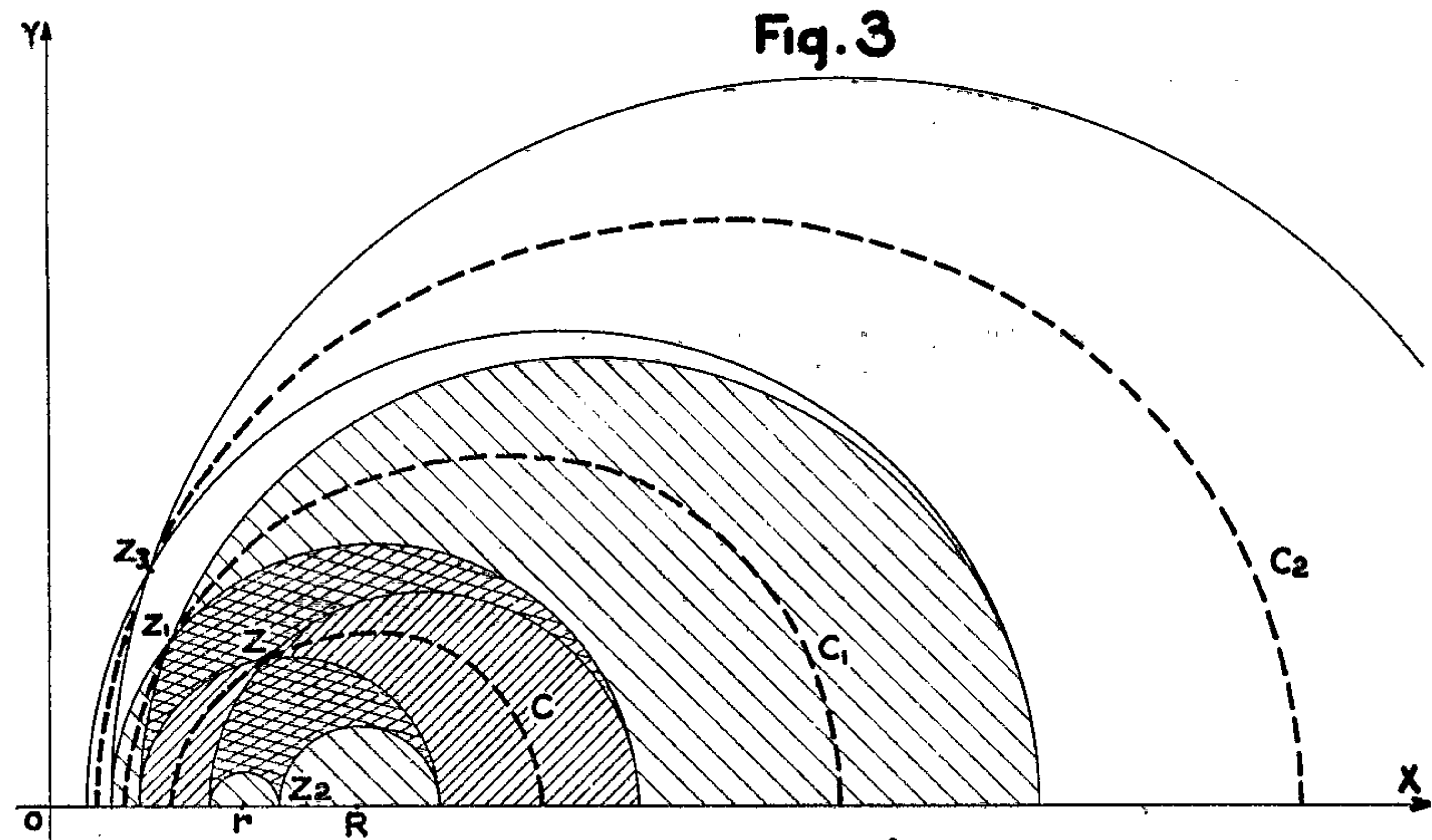


Fig. 4

Une impédance Z′ sera transformée en Z par deux tronçons de lignes sans pertes disposés en série d'impédances caractéristiques R_{c_1} et R_{c_2} ($r < R_{c_1}, R_{c_2} < R$) si $\mathfrak{Z}' \cap \mathfrak{Z} \neq \emptyset$.

Selon la position de Z dans le plan, plusieurs configurations sont possibles :

$Z \notin \mathcal{C}$ (*fig.* 2), seul Z_1 existe et $Z_1 \in \mathcal{C} \cap \mathcal{C}_1$;

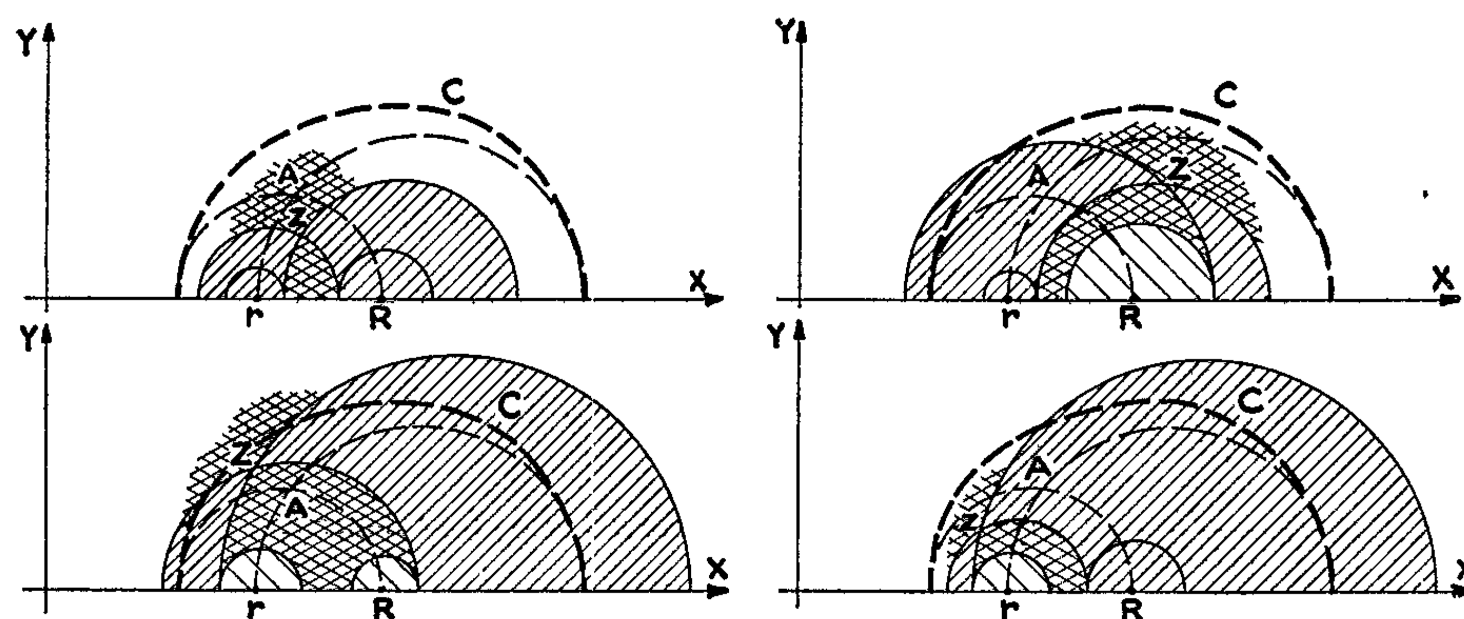
$Z \in \mathcal{C} \cap \mathcal{C}_1$ (*fig.* 3),

$$Z_1 \in \complement_E \mathcal{C}_1 \cap \complement_E \mathcal{C}_2,$$
$$Z_2 \notin \mathcal{C};$$

$Z \notin \mathcal{C}_1$, $Z_1 \in \mathcal{C}_2$;

Z est sur (C) (*fig.* 4), Z_1 est sur (C_1); Z_2 est sur le segment (r, O) (R, O);

Z est sur (C_1), Z_1 est sur (C_2); Z_2 est sur (C).




IMPOSSIBLE AVEC 1 OU 2 TRONÇONS.


POSSIBLE AVEC 1 TRONÇON.


POSSIBLE AVEC 2 TRONÇONS D'UNE SEULE MANIERE.


POSSIBLE AVEC 2 TRONÇONS DE DEUX MANIERES DIFFERENTES.

Fig. 5

Dans le cas où $Z \notin \mathcal{C}$, la figure 5 montre les résultats obtenus selon la position de Z par rapport aux cercles des faisceaux f et $\mathcal{F}$ passant par (r, O) et (R, O).

Nota. — Seul, le demi-plan supérieur a été représenté sur les figures, la légende de la figure 5 explicite le régionnement effectué.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(*Laboratoire d'Électronique et Haute-Fréquence, E. N. S. E. E. H. T, 2, rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Structure des modes à symétrie d'ordre n en θ dans le guide cylindrique circulaire chargé par des iris métalliques. Cas de la vitesse de phase égale à celle de la lumière.* Note (*) de M. **Yves Garault**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsque la vitesse de phase est égale à celle de la lumière les modes à symétrie en $n\theta$ sont *dans la zone axiale* $r \leqq a$ des modes EH_n [1] qui, dans le modèle idéal du guide à iris infiniment minces et de pas infiniment petit, ont pour expression

$$E_z = E\,(kr)^n \cos n\theta \exp j(\omega t - kz),$$
$$ZH_z = -E\,(kr)^n \sin n\theta \exp j(\omega t - kz),$$
$$E_r = j\frac{E}{2(n+1)}(kr)^{n-1}(k^2a^2 + k^2r^2)\cos n\theta \exp j(\omega t - kz),$$
$$ZH_r = j\frac{E}{2(n+1)}(kr)^{n-1}(k^2a^2 - 2n(n+1) - k^2r^2)\sin n\theta \exp j(\omega t - kz),$$
$$E_\theta = -j\frac{E}{2(n+1)}(kr)^{n-1}(k^2a^2 - k^2r^2)\sin n\theta \exp j(\omega t + kz),$$
$$ZH_\theta = j\frac{E}{2(n+1)}(kr)^{n-1}(k^2a^2 - 2n(n+1) + k^2r^2)\cos n\theta \exp j(\omega t - kz),$$

$ka = \omega\, a/c = x$ est solution de la relation de dispersion

$$\frac{n}{x} - \frac{x}{n+1} = \frac{Z_n(px, x)}{Y_n(px, x)} \qquad \left(p = \frac{b}{a}\right).$$

Le flux de puissance dans la zone axiale a pour expression

$$\Phi_z = \pi a^2 \frac{E^2}{Z}\frac{(ka)^{2n}}{2(n+1)}\left(\frac{k^2a^2}{n(n+2)} - 1\right).$$

Structures des modes EH_n *en fonction de la fréquence.* — Pour $ka < \sqrt{2n(n+1)}$ la composante H_r garde un signe constant. Dans un secteur radial d'angle π/n le champ magnétique présente deux nappes de lignes de force : une nappe transversale et une nappe longitudinale. Si l'on excepte cette dernière, l'aspect du mode est celui d'un mode TM avec deux configurations possibles : pour $ka < \sqrt{n(n+1)}$ H_θ ne s'annule pas; les lignes de force des nappes longitudinale et transversale vont se fermer à l'intérieur des vannes. Lorsque $\sqrt{n(n+1)} < ka < \sqrt{2n(n+1)}$, H_θ change de signe pour $kr = \sqrt{2n(n+1) - k^2a^2}$; dans la zone axiale certaines des lignes de force de la nappe transversale forment des boucles fermées, ce qui explique que le flux de puissance puisse changer de signe.

Pour $ka > \sqrt{2n(n+1)}$ la composante H_r s'annule pour

$$kr = kr_0 = \sqrt{k^2a^2 - 2n(n+1)}.$$

La nappe transversale disparaît au profit d'une seconde nappe longitudinale de lignes de force en forme de boucles fermées qui donnent au mode un aspect proche du mode TE_{n1} d'un guide lisse de rayon r_0.

Signe du flux de puissance. — Pour $ka < \sqrt{n(n+2)}$, $\Phi_\pi < 0$; les modes EH_n sont du type inverse (vitesse de phase v_φ et vitesse de groupe v_g de signes opposés). Pour $ka = \sqrt{n(n+2)}$, $\Phi_\pi = 0$; les modes EH_n sont stationnaires. Enfin, lorsque $ka > \sqrt{n(n+2)}$, $\Phi_\pi < 0$; les modes EH_n sont des modes directs (v_φ et v_g de même signe).

En conclusion, dans l'échelle des fréquences il y a trois intervalles :

Pour $ka < \sqrt{n(n+2)}$, les modes EH_n sont des modes inverses du « type TM »;

Pour $\sqrt{n(n+2)} < ka < \sqrt{2n(n+1)}$, les modes EH_n sont directs du « type TM »;

Enfin, pour $ka > \sqrt{2n(n+1)}$, les modes EH_n sont directs du « type TE ».

Résolution graphique de la relation de dispersion. — Les racines x_q donnant $v_\varphi = c$ sont les abscisses des points d'intersection des deux courbes

$$\mathcal{Y}_1 = \frac{n}{x} - \frac{x}{n+1}, \qquad \mathcal{Y}_2 = \frac{Z_n(px, x)}{Y_n(px, x)}.$$

La fonction $\mathcal{Y}_2$ représente la susceptance d'entrée en $r = a$ de la ligne radiale formée par les plans de deux iris et court-circuitée en $r = b$, pour un mode TE_{0n}. Aux racines x_q^* de $Y_n(px, x) = 0$ correspond dans les vannes un mode radial stationnaire TE_{0nq}. Dans chaque domaine de définition $x_q^* < x < x_{q+1}^*$ la fonction $\mathcal{Y}_2$ est une fonction monotone croissante dont la courbe représentative ne coupe celle de $\mathcal{Y}_1$ qu'en un seul point. Nous n'avons donc qu'une infinité simple de racines x_q donnant $v_\varphi = c$, alors qu'il existe une double infinité de modes à symétrie en $n\theta$ (1). Seul l'un des deux modes E/H_{nq} ou H/E_{nq} sera un mode EH, l'autre mode étant un mode mixte TE-TM toujours rapide. Avec les modes à symétrie en θ on constate expérimentalement que la première racine x_1 appartient toujours à la caractéristique de dispersion du mode fondamental EH_{11}. La résolution graphique de la relation de dispersion effectuée pour $p = 3$ et $p = 2$ montre de plus que comme x_1, chaque racine x_q est toujours plus proche de la valeur x_{cq} à la coupure de celui des deux modes E/H_{1q} ou H/E_{1q} ayant la plus basse fréquence de coupure. Rien ne différencie le cas $n = 1$ du cas n entier quelconque et l'on peut, sans risque d'erreur, généraliser et conclure que le mode EH_{nq} sera le mode E/H_{nq} tant que $p > y_n^q/x_n^q$ et le mode H/E_{nq} pour $p < y_n^q/x_n^q$ (1). Dans ce dernier cas, si au voisinage de la coupure le champ H du mode EH_{nq} présente, dans un secteur d'angle π/n de la zone axiale ($r \leq a$), q nappes longitudinales, lorsque v_φ décroîtra et tendra vers c la structure de ce mode va évoluer, les nappes longitudinales disparaissant les unes après les autres, en s'éloignant de l'axe, pour donner finalement à $v_\varphi = c$, soit une structure du « type TM »

ou du « type TE », cette dernière n'étant due qu'à l'annulation de H_r. En effet, H_z varie en $J_n^0(\varkappa_c, \rho)$ et ses zéros sont donnés par $\rho^i = x_n^i/\varkappa_c (i \leqq q)$. Lorsque la vitesse de phase décroît de l'infini à c, $\varkappa_c$ varie de 1 à 0, et toutes les racines deviennent successivement supérieures à ka pour être finalement rejetées à l'infini. L'un des traits caractéristiques des ondes EH est cette évolution de structure spatiale en fonction de la vitesse de phase, qui les différencie des ondes classiques TE, TM ou des modes mixtes TE-TM. Pour $v_\varphi \leqq c$ dans la zone de l'axe, dans un secteur d'angle π/n, les modes EH_{nq} ne présenteront jamais plus d'une nappe longitudinale de ligne de force en forme de boucles fermées. D'une racine x_q à la suivante le seul changement est un agrandissement de cette nappe qui, à notre approximation du guide à iris, tend de plus en plus à remplir la zone axiale. Plus l'ordre q des racines x_q est élevé, plus ces racines sont proches des x_q^* correspondant à $E_z = 0$ en $r = a$; l'amplitude du champ E_z dans la zone de l'axe sera donc de plus en plus faible, comparée à celle du champ E_z dans les vannes.

Évolution de la caractéristique de dispersion du mode EH_{11}. — L'équation de dispersion écrite sous la forme

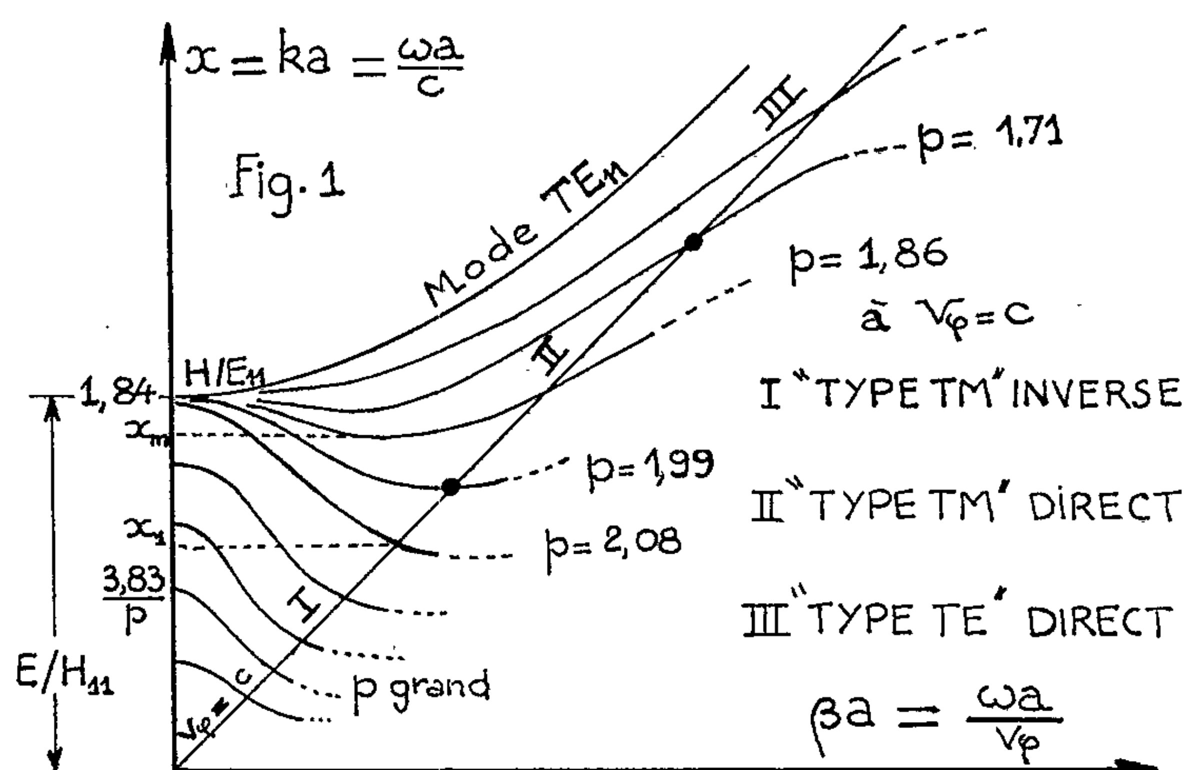
$$\frac{J_n(px)}{N_n(px)} = \frac{(n+1)x\, J_{n-1}(x) - (2n(n+1) - x^2)\, J_n(x)}{(n+1)x\, N_{n-1}(x) - (2n(n+1) - x^2)\, N_n(x)}$$

permet de calculer p lorsque x est fixé. C'est ainsi que, dans le cas $n = 1$, nous avons pu calculer les valeurs remarquables de $p = b/a$ et suivre l'évolution de la caractéristique de dispersion du mode EH_{11} déflecteur. Tant que $p \geqq 2{,}08$ la fréquence de coupure du mode EH_{11} est donnée par $x_{E/H_{11}} = 3{,}83/p$. La racine x_1 est alors toujours inférieure à $x_{E/H_{11}}$ et puisqu'à $v_\varphi = c$, $\Phi_\pi < 0$, la tangente à la courbe de dispersion a une pente négative. Le mode EH_{11} est alors un mode inverse qui, au voisinage de la coupure et à $v_\varphi = c$, est du « type TM ». Au fur et à mesure que p décroît, l'écart entre $x_{E/H_{11}}$ et x_1 croît, tandis que la caractéristique se déforme, la variation de x devenant de plus en plus faible du côté des grandes valeurs de β. Pour p compris entre 2,08 et 1,99 le mode EH_{11} devient du type TE au voisinage de la coupure, tandis qu'à $v_\varphi = c$ il reste du « type TM » avec un flux de puissance de plus en plus faible; la tangente à la courbe de dispersion tendant à devenir horizontale. Pour $p = 1{,}99$, à $v_\varphi = c$, on a $\Phi_\pi = 0$; la vitesse de groupe est nulle, le mode EH_{11} est un mode stationnaire. La tangente à la courbe de dispersion étant horizontale, à une variation $d\beta$ de β_1 correspond une variation dx de x du second ordre, d'où

$$\Phi_\pi(\beta_1 + d\beta, k_1 a + d(k_1 a)) = \left(\frac{\partial \Phi_\pi}{\partial \beta}\right)_{k=k_1}^{\beta=\beta_1} d\beta.$$

Sauf cas exceptionnels, $\partial\Phi_\pi/\partial\beta$ n'est pas nulle et, de part et d'autre de β_1, Φ_π change de signe ce qui se traduit par un minimum effectif de la caractéristique de dispersion. Dans un certain domaine de valeurs de $x > x_1$ à une même pulsation deux modes EH_{11} de vitesses de phase différentes se propageront. Ce phénomène commence à apparaître dans le domaine

des ondes lentes et se produit pour une valeur de $p > 1,99$, puisqu'à $v_\varphi = c$ la pente de la tangente à la courbe de dispersion est encore négative. Pour $1,99 < p \leqq 1,86$ si au voisinage de la coupure le mode est du type TE, il reste du type TM à $v_\varphi = c$, mais avec un flux de puissance positif. Le fait que $x_1 \leqq x_{H/E_{11}}$, et qu'à $v_\varphi = c$ la pente de la tangente à la caractéristique de dispersion est positive, impose que celle-ci présente un minimum dans le domaine des ondes rapides. Pour x compris entre x_m (valeur minimale de x) et $x_{H/E_{11}}$ il y a toujours dégénérescence. Tant que p est supérieur à 1,695, le mode EH_{11} conserve une structure du type TM à $v_\varphi = c$; pour $p \leqq 1,695$ le mode EH_{11} aura une structure du type TE tant au voisinage de la coupure qu'à $v_\varphi = c$. A partir d'une certaine valeur de p la dégénérescence disparaît et la caractéristique de dispersion devient une caractéristique directe normale. En effet, lorsque p approche de 1, le mode EH_{11} tend à n'être qu'un mode TE_{11} d'un guide lisse de rayon a faiblement perturbé par la présence des iris. Sur le diagramme universel βa, ka nous avons indiqué de façon qualitative l'évolution de la caractéristique de dispersion du mode EH_{11} en fonction de $p = b/a$.



Une étude similaire peut se faire pour les modes EH_{1q} et plus généralement pour les modes EH_{nq} qui suivront une évolution analogue. A notre approximation du guide à iris les courbes de dispersion ne sont pas périodiques, alors qu'elles le sont dans une structure réelle où l'on note l'apparition de bandes interdites aux frontières desquelles notre approximation n'est pas valable. A condition que $\lambda \gg H$, les différents modes EH_{nq} du modèle idéal représenteront alors la composante fondamentale (composante de plus grande vitesse de phase) du mode EH_n dans ses différentes bandes passantes; tandis qu'au voisinage du mode $\pi(\beta \simeq \pi/H)$ il est possible que certains des modes mixtes TE_{nq}-TM_{nq} puissent se propager avec $v_\varphi = c$.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) Y. Garault, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3268.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

ÉLECTRONIQUE. — *Utilisation d'un maser à ammoniac comme analyseur de spectres.* Note (*) de M. **Marcel Olivier**, présentée par M. André Lallemand.

Un maser à ammoniac est utilisé pour étudier le spectre d'harmoniques élevés d'oscillateurs à quartz. Le spectre de l'harmonique d'un quartz dans le domaine des hyperfréquences n'est sensiblement monochromatique que si la fréquence fondamentale du quartz est d'un ordre de grandeur supérieur à 1 MHz.

On sait que le processus de multiplication de fréquence modifie le spectre de puissance du signal multiplié. Il produit un élargissement de la largeur relative initiale des raies de l'oscillateur proportionnel au facteur de multiplication N ([1]). La largeur absolue de raie résultante est suffisamment grande pour être directement accessible à la mesure. Si le quartz oscillateur est modulé en fréquence avec un indice de modulation δ, ce dernier est également multiplié par N. On obtient des raies latérales d'amplitude $N\delta/2$ par rapport à la raie centrale dans le cas où $\delta \ll 1$. L'amplitude de ces raies latérales devient appréciable si N est suffisamment grand et l'on peut déceler des modulations parasites très faibles de l'oscillateur à quartz. Lorsque l'indice de modulation, après multiplication, est d'un ordre de grandeur égal ou supérieur à 1, le spectre devient complexe. Il comprend de nombreuses raies aux fréquences multiples des fréquences modulantes. Une dissymétrie du spectre s'introduit lorsque certaines fréquences modulantes sont multiples l'une de l'autre. Il en résulte un déplacement possible du centre de gravité du spectre.

Dans les mesures de comparaison de fréquence avec les étalons atomiques, il est primordial de connaître les spectres de puissance des quartz étalons. Nous avons utilisé un maser à ammoniac pour cette étude. L'harmonique à étudier, de fréquence 23 870 MHz, est mélangé à l'oscillation du maser (23 870, 130 MHz) considéré à juste titre comme monochromatique par rapport à l'harmonique. On analyse le signal de battement à 130 kHz. Pour ce faire, on le fait battre à nouveau avec un oscillateur auxiliaire calé sur 120 kHz dont la largeur de spectre est inférieure à 1 Hz. Le battement est analysé à l'aide d'un filtre à quartz centré sur 10 kHz, de bande passante égale à 1 Hz. Le défilement du spectre est assuré en balayant linéairement la fréquence de l'oscillateur auxiliaire.

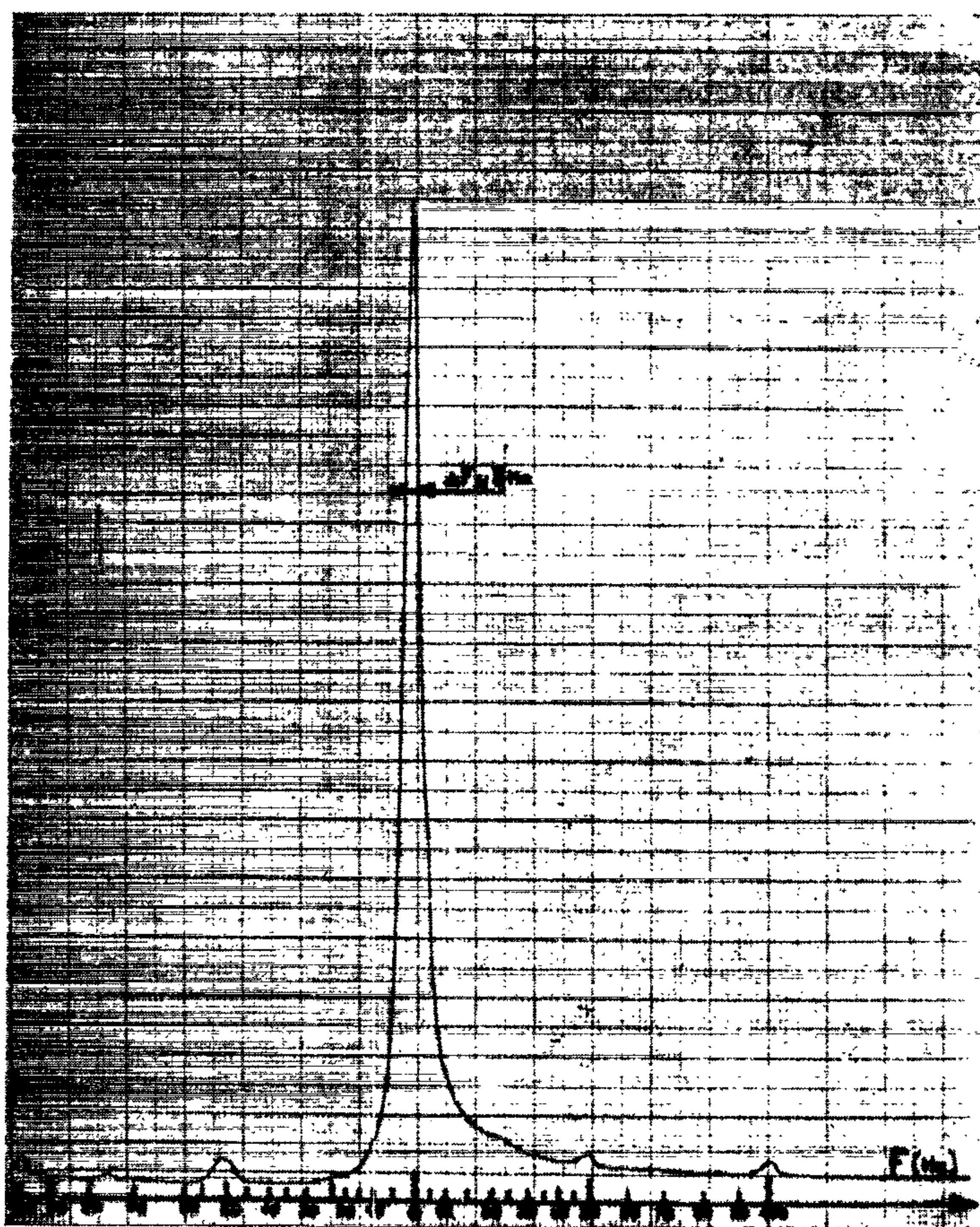
La modulation d'amplitude résiduelle est éliminée par des étages écrêteurs. On enregistre le signal de sortie du filtre après détection linéaire.

La figure montre un spectre de puissance du 4 770e harmonique d'un quartz à 5 MHz. Le spectre comporte une raie centrale dont la largeur totale, à 3 dB, est voisine de 3 Hz. Cette valeur correspond à une largeur relative de 10^{-10} pour l'harmonique, soit 2.10^{-11} pour le quartz.

On observe de part et d'autre de la raie principale des raies latérales à 50 et 100 Hz dont l'amplitude est 30 fois plus faible que la raie centrale.

Il en résulte que $N\delta$ est de l'ordre de 1/15. Ces raies proviennent de modulations dues principalement à l'alimentation alternative des filaments des lampes de la chaîne de multiplication et au ronflement résiduel de la haute tension. Le chauffage continu de la chaîne permet d'atténuer sensiblement les raies à 50 Hz mais ne modifie que peu les raies à 100 Hz.

Mises à part les raies latérales, le spectre de puissance de l'harmonique reste symétrique et relativement pur.



Par contre, si l'on utilise un quartz à 100 kHz, qui correspond à un facteur de multiplication 50 fois plus élevé, le spectre devient confus. On peut l'expliquer par le fait que l'indice de modulation $N\delta$ devient supérieur à 1.

Le maser se révèle ainsi un analyseur de spectre commode. Notre étude confirme ([2]) que pour les comparaisons de fréquences avec les étalons atomiques, il est nécessaire d'utiliser des étalons à quartz de fréquence la plus élevée possible.

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) A. BLAQUIÈRE, *Ann. Radioélectricité*, 8, 1953.

([2]) J. A. BARNES et R. C. MORKLER, *The Power spectrum and its importance in precise frequency measurements*, N. B. S. Report.

(*Laboratoire de l'Horloge atomique, C. N. R. S., Besançon.*)

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Simulation d'une bobine à noyau de fer à cycle d'hystérésis rectangulaire au moyen d'un calculateur analogique.* Note (*) de MM. **Christian Maizières**, **François Lhote** et **Georges Manesse**, transmise par M. Louis Néel.

La simulation d'un cycle d'hystérésis rectangulaire est obtenue en translatant par commutation la caractéristique d'aimantation moyenne simulée elle-même par un traducteur de fonction.

Une source de tension alternative u, d'impédance interne supposée nulle, alimente une résistance r en série avec l'enroulement de n spires d'une bobine à noyau de fer, de résistance négligeable et à cycle d'hystérésis rectangulaire.

Ce circuit est régi par les équations

$$u = ri + n\frac{d\varphi}{dt}, \qquad \varphi = f(i)$$

qui deviennent, après passage aux variables-machine :

$$U = aI + b\frac{d\Phi}{dT}, \qquad \Phi = F(I),$$

où les coefficients a et b tiennent compte des constantes numériques du circuit simulé et des changements de variables.

Les inconnues du problème étant Φ et I, le schéma de calcul est la représentation de

$$\Phi = -\int_0^T \left(\frac{a}{b}I - \frac{1}{b}U\right)dT, \qquad I = F^{-1}(\Phi).$$

Le point de fonctionnement M se déplaçant sur le cycle représentant la loi $I = F^{-1}(\Phi)$ (*fig.* 1), décrit respectivement les courbes (1) et (2) selon

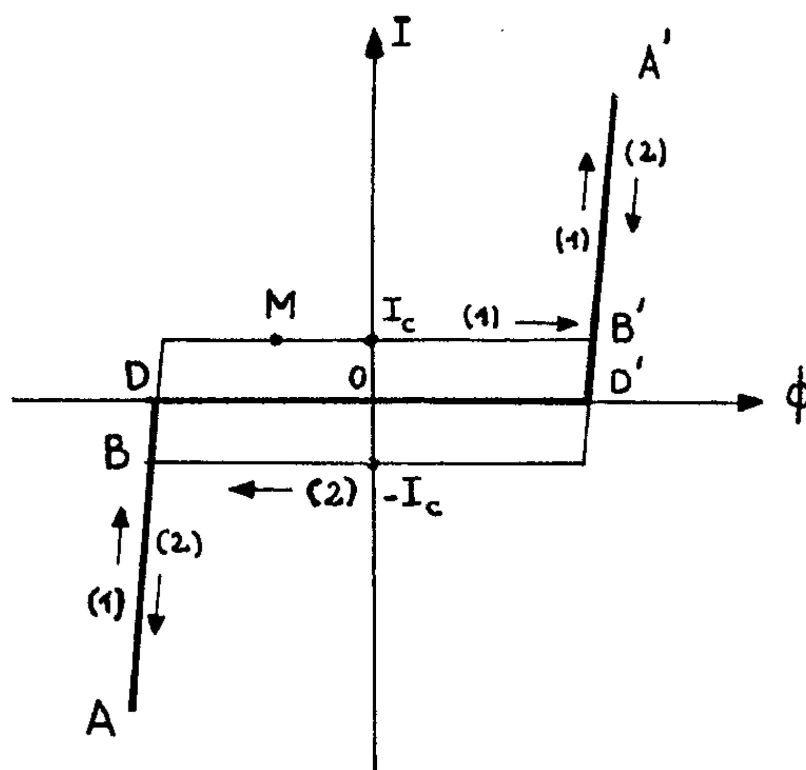


Fig. 1.

que le flux est croissant ou décroissant. Comme le point M peut être porté indifféremment par (1) ou (2) sur les tronçons communs AB ou A′ B′, le passage de (1) à (2) s'effectue dès que I devient supérieur au courant coercitif I_c alors que le passage de (2) à (1) a lieu dès que I devient inférieur à — I_c.

Les courbes (1) et (2) sont obtenues de la façon suivante (*fig.* 2) :

1° Nous réalisons d'abord la caractéristique moyenne AD D′A′ au moyen d'un traducteur de fonction à diodes dont l'amplificateur de gain k permet d'obtenir pour les branches AD et A′D′ la pente désirée.

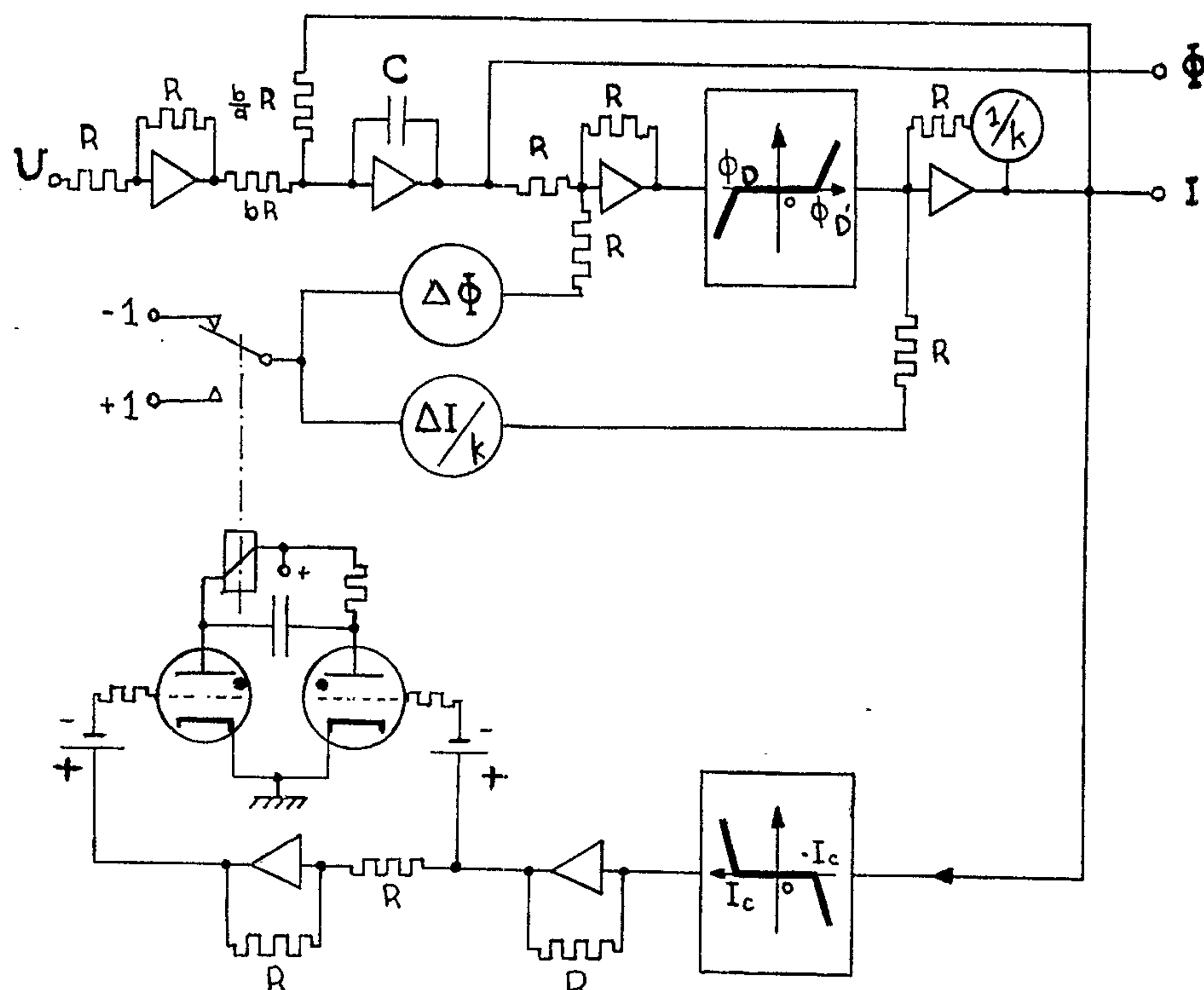


Fig. 2.

2° Le passage de la caractéristique moyenne aux courbes (1) ou (2) s'effectue ensuite par une translation définie :

— soit par le vecteur $\vec{\varphi}$ de composantes

$$\left[\Delta\Phi = D'B'\cos\left(\widehat{O\Phi,\ D'A'}\right);\ \Delta I = I_c\right];$$

— soit par le vecteur $\vec{\varphi}' = -\vec{\varphi}$.

La commutation de φ ou φ' est obtenue au moyen d'un relais inverseur alimenté par une bascule à deux thyratrons débloqués alernativement dès que $|I| > I_c$. Les tensions de commande à front raide, appliquées à leurs grilles, émanent d'un simulateur de seuil, suivi d'un amplificateur changeur de signe pour la polarisation de l'une des grilles.

Le schéma de calcul réalisé sur un calculateur analogique Nadac 20 nous a permis d'enregistrer les oscillogrammes de la figure 3 conformes à ceux qu'on obtiendrait lors de l'étude directe d'une bobine à noyau de fer.

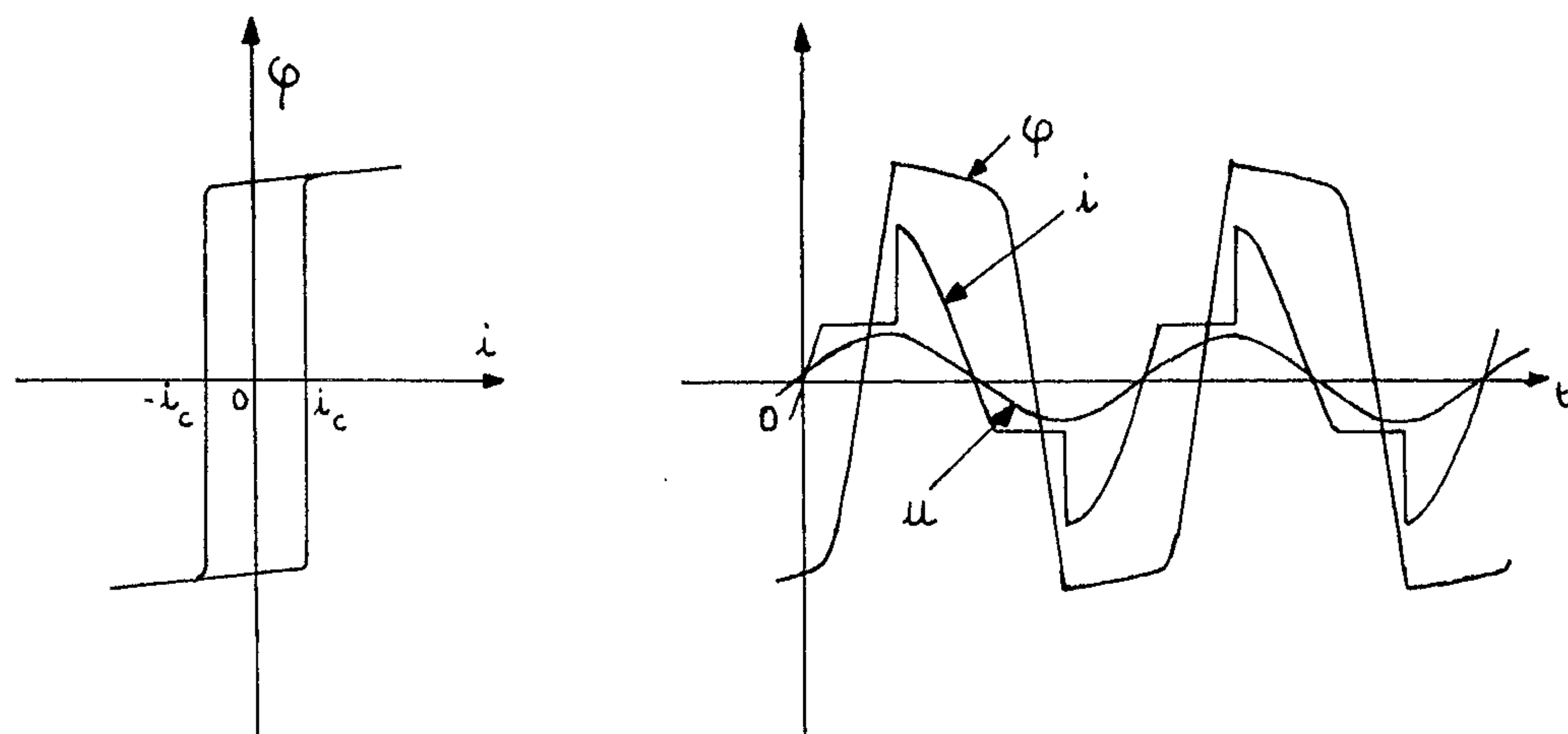


Fig. 3.

Le procédé ne s'applique pas seulement à la simulation des cycles rectangulaires, il peut être retenu pour tout cycle, idéalisé ou non, dont les branches (1) et (2) se déduisent l'une de l'autre par translation. Il permet d'envisager l'étude par le calcul analogique de circuits plus complexes. Nous nous proposons de l'utiliser pour examiner le fonctionnement d'un transducteur magnétique à aimantation contrainte.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(Laboratoires de l'Institut Électromécanique, Lille.)

OPTIQUE. — *Sur l'épaisseur limite au-dessous de laquelle on ne peut plus déterminer séparément les constantes optiques et l'épaisseur d'une couche mince absorbante.* Note (*) de M. **Damien Malé**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En tenant compte des erreurs de mesures, on détermine l'épaisseur limite au-dessous de laquelle toutes les courbes théoriques donnant, en incidence normale, les facteurs de réflexion, le facteur de transmission et les changements de phase correspondants d'une couche mince absorbante peuvent être pratiquement confondues avec leurs tangentes au point correspondant à l'épaisseur nulle. Au-dessous de cette épaisseur limite on ne peut plus déterminer les consfantes optiques et l'épaisseur de la couche en utilisant uniquement des mesures taites en incidence normale.

On considère une couche mince absorbante homogène et isotrope, limitée par deux plans parallèles. On appelle n_0 l'indice de réfraction du vide ou de l'air, n_2 l'indice de réfraction du support, $n_1 = \nu_1 - j\varkappa_1$ l'indice de réfraction complexe de la couche mince, et d_1 l'épaisseur de cette dernière.

En écrivant, pour chacune des surfaces de séparation, les équations de passage d'une onde électromagnétique on obtient des expressions complexes permettant de calculer les facteurs de réflexion, côté air R et côté support R', le facteur de transmission T et les changements de phase correspondants.

Pour déterminer l'indice de réfraction ν_1, l'indice d'extinction $\varkappa_1$ et l'épaisseur d_1 d'une couche il faut faire trois mesures au moins. Les facteurs d'intensité R, R', T étant mesurés plus facilement que les déphasages, on les utilise de préférence dans une méthode graphique mise au point par l'auteur ([1]).

Dans les expressions des amplitudes complexes des ondes réfléchie et transmise, l'épaisseur de la couche intervient dans des fonctions exponentielles par le rapport d_1/λ, λ étant la longueur d'onde dans le vide de la radiation monochromatique considérée. En développant en série les fonctions exponentielles on obtient, pour l'incidence normale, en négligeant les termes à partir de $(d_1/\lambda)^3$, la relation de H. Wolter ([2]) :

$$n_0(1 - R' - T) = n_2(1 - R - T).$$

Si cette relation est vérifiée, en tenant compte des erreurs de mesure, il faut nécessairement utiliser une mesure de changement de phase en plus des facteurs d'intensité R, R', T.

Si l'on néglige les termes à partir de $(d_1/\lambda)^2$, on obtient, en posant $\eta = 2\pi d_1/\lambda$, pour l'incidence normale [([2]), ([3])]

$$R = \frac{(n_2 - n_0)(n_2 - n_0 + 4\nu_1\varkappa_1\eta)}{(n_2 + n_0)(n_2 + n_0 + 4\nu_1\varkappa_1\eta)}, \qquad \operatorname{tg}\varphi_R = \frac{2n_0(\nu_1^2 - \varkappa_1^2 - n_0^2)\eta}{n_2^2 - n_0^2 + 4n_2\nu_1\varkappa_1\eta};$$

$$R' = \frac{(n_2 - n_0)(n_2 - n_0 - 4\nu_1\varkappa_1\eta)}{(n_2 + n_0)(n_2 + n_0 + 4\nu_1\varkappa_1\eta)}, \qquad \operatorname{tg}\varphi_{R'} = -\frac{2n_2(\nu_1^2 - \varkappa_1^2 - n_0^2)\eta}{n_2^2 - n_0^2 - 4n_0\nu_1\varkappa_1\eta};$$

$$T = \frac{4n_2n_0}{(n_2 + n_0)(n_2 + n_0 + 4\nu_1\varkappa_1\eta)}, \qquad \operatorname{tg}\varphi_T = -\frac{(\nu_1^2 - \varkappa_1^2 - n_0^2)\eta}{n_2 + n_0 + 2\nu_1\varkappa_1\eta}.$$

En partant de ces expressions et en négligeant toujours les termes quadratiques, nous avons obtenu les expressions suivantes :

$$R = R_0\left[1 + \frac{8n_0\nu_1\varkappa_1\eta}{(n_2+n_0)(n_2-n_0)}\right], \qquad \operatorname{tg}\varphi_R = \frac{2n_0(\nu_1^2-\varkappa_1^2-n_0^2)\eta}{n_2^2-n_0^2};$$

$$R' = R_0\left[1 - \frac{8n_2\nu_1\varkappa_1\eta}{(n_2+n_0)(n_2-n_0)}\right], \qquad \operatorname{tg}\varphi_{R'} = -\frac{2n_2(\nu_1^2-\varkappa_1^2-n_0^2)\eta}{n_2^2-n_0^2};$$

$$T = T_0\left[1 - \frac{4\nu_1\varkappa_1\eta}{n_2+n_0}\right], \qquad \operatorname{tg}\varphi_T = -\frac{(\nu_1^2-\varkappa_1^2-n_0^2)\eta}{n_2+n_0}$$

(R_0 étant le facteur de réflexion et $T_0 = 1 - R_0$ le facteur de transmission du support nu). Ces expressions représentent les équations des tangentes aux courbes théoriques donnant R, R′, T, φ_R, $\varphi_{R'}$, φ_T, en fonction de l'épaisseur d_1, au point $d_1 = 0$.

On voit que, dans cette approximation du premier ordre, on ne peut déterminer que les deux quantités $\nu_1\varkappa_1\alpha_1$ et $(\nu_1^2-\varkappa_1^2-n_0^2)\,d_1$, et non séparément les trois inconnues ν_1, $\varkappa_1$ et d_1, si l'on utilise uniquement des mesures faites en incidence normale. En éliminant ces quantités entre les relations ci-dessus, on obtient deux identités pour les intensités et deux identités pour les phases

$$\frac{R-R_0}{2n_0R_0} = -\frac{R'-R_0}{2n_2R_0} = -\frac{T-T_0}{(n_2-n_0)T_0},$$

$$\frac{\operatorname{tg}\varphi_R}{2n_0} = -\frac{\operatorname{tg}\varphi_{R'}}{2n_2} = -\frac{\operatorname{tg}\varphi_T}{n_2-n_0}.$$

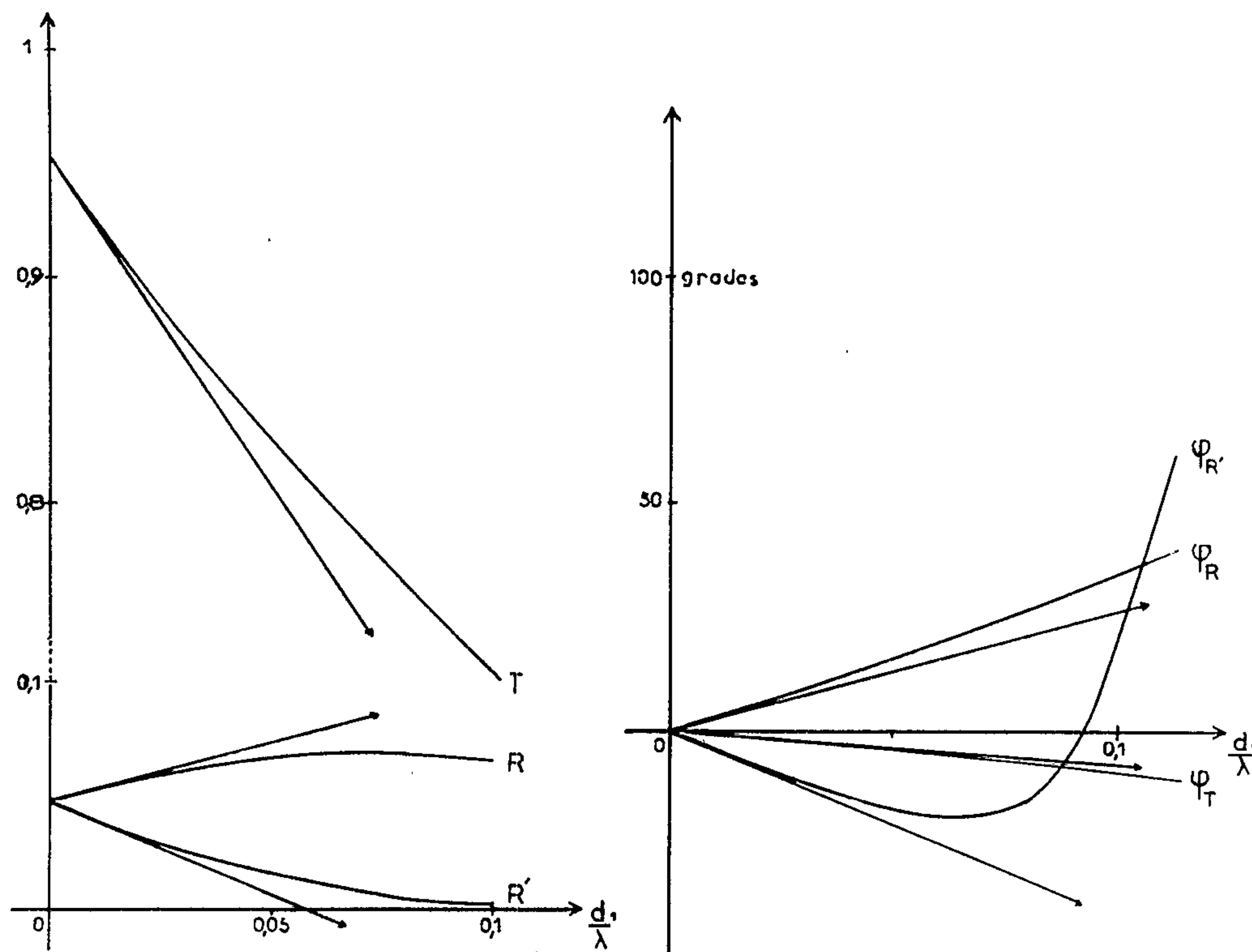
Lorsque l'épaisseur de la couche tend vers zéro, ν_1 tend vers 1 et $\varkappa_1$ tend vers zéro [4]. Par suite, pour obtenir l'ordre de grandeur de l'épaisseur limite au-dessous de laquelle il n'est plus possible de déterminer séparément les indices et l'épaisseur d'une couche mince en utilisant uniquement des mesures faites en incidence normale, nous avons tracé les courbes théoriques donnant les variations de R, R′, T, φ_R, $\varphi_{R'}$, φ_T, en fonction de d_1/λ, en prenant

$$\nu_1 = 1{,}25, \qquad \varkappa_1 = 0{,}25, \qquad n_0 = 1 \qquad \text{et} \qquad n_2 = 1{,}56.$$

Nous avons tracé également les tangentes à ces courbes au point $d_1 = 0$ (*fig.* 1).

L'épaisseur limite au-dessous de laquelle toutes les courbes sont pratiquement confondues avec leurs tangentes dépend évidemment de la précision des mesures. Si l'on admet qu'on commet au maximum une erreur absolue de 0,005 dans la mesure d'un facteur d'intensité et une erreur absolue de 4 grades dans la mesure d'un déphasage, on constate que les courbes se détachent pratiquement de leur tangente dans l'ordre suivant : T, R′, R, $\varphi_{R'}$, φ_R, φ_T. Donc, pour déterminer simultanément

les constantes optiques et l'épaisseur d'une couche mince absorbante par la méthode que nous avons proposée il est préférable, lorsque la relation de Wolter est vérifiée, d'utiliser les mesures de T, R′ et $\varphi_{R'}$.



Courbes donnant les variations de R, R′, T, φ_R, $\varphi_{R'}$, φ_T en fonction de d_1/λ pour $\nu_1 = 1,25$ et $\varkappa_1 = 0,25$.

Dans l'exemple considéré et en admettant les erreurs indiquées, l'épaisseur limite au-dessous de laquelle on ne peut plus déterminer séparément les indices et l'épaisseur est égale à 0,025 λ. Cette épaisseur limite diminue quand ν_1 et $\varkappa_1$ augmentent; elle est égale à 0,01 λ pour $\nu_1 = 1,5$ et $\varkappa_1 = 0,5$.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) D. Malé, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1349; 235, 1952, p. 1630; *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

(2) H. Wolter, *Z. Physik*, 105, 1937, p. 269.

(3) H. Schopper, *Z. Physik*, 130, 1951, p. 565; *Forsch. Physik*, II, 6, 1954, p. 275.

(4) D. Malé, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 286.

THÉORIE DES IMAGES OPTIQUES. — *Propriétés et applications de l'apodisation « a posteriori ».* Note (*) de M. **Pierre Jacquinot** et Mme **Brigitte Roizen-Dossier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On démontre qu'il est possible d'obtenir, au moyen d'une convolution opérant sur l'image déjà formée, une amélioration des images optiques (ou de diagrammes de rayonnement) impossible à obtenir par une opération pupillaire directe.

1. Nous considérerons uniquement dans cette Note des systèmes isoplanétiques formés, par exemple, d'éléments optiques, ou encore d'antennes de radioastronomie : la « réponse » de ces systèmes à un objet ponctuel M_0, (ξ_0, η_0) peut être décrite par une fonction $W(\xi'-\xi'_0, \eta'-\eta'_0)$. Le profil de cette fonction, qui est centrée sur le « conjugué », M'_0, (ξ'_0, η'_0) de M_0, (ξ_0, η_0) demeure invariable à l'intérieur d'un certain champ. N'étant pas fonction de M_0, W peut être qualifiée de « fonction d'appareil ». Dans ce cas, à un objet incohérent décrit par une distribution de luminance $O(\xi'_0, \eta'_0)$ correspond une image $I(\xi', \eta') = W \star O$. Certaines améliorations des images I, telles que l'apodisation [1] ou la superrésolution [2] peuvent être obtenues par des modifications de la fonction d'appareil W. On peut changer la fonction d'appareil W en agissant (« opération pupillaire ») sur la *fonction pupillaire* $P(x, y)$ qui représente la transmission d'amplitude complexe par un point (x, y) de la pupille de sortie du système optique (ou de l'antenne réceptrice), puisque W est le module carré de la transformée de Fourier T (P) de la fonction pupillaire. De nombreux résultats [1] ont été ainsi obtenus, et certains, particulièrement utiles, concernent l'apodisation des images données par les pupilles annulaires, qu'on rencontre dans les systèmes à miroirs, par exemple.

2. Considérons précisément une telle pupille annulaire, et supposons-la *infiniment étroite* : ce cas se trouve pratiquement réalisé dans certaines antennes radioastronomiques. La fonction d'appareil

$$W_0 = [J_0(\pi\sqrt{(\xi'-\xi'_0)^2+(\eta'-\eta'_0)^2})]^2 = [J_0(\pi\rho')]^2$$

d'une telle pupille présente des pieds (ou lobes secondaires) considérables. Et il est évident qu'une opération pupillaire est impossible sur une telle pupille, infiniment étroite.

Or récemment Wild [3] a proposé, dans le cas d'un réseau annulaire d'antennes, de traiter *a posteriori* l'image obtenue I_0 en lui faisant subir une convolution $I_0 \star C$ avec une fonction correctrice convenable C.

Il a calculé la fonction C [*cf.* aussi Mc Lean [4]] qui permet avec une bonne approximation de transformer $W_0 = [J_0(\pi\rho')]^2$ en une fonction d'appareil $W = [2 J_1(\pi\rho')/\pi\rho']^2$ qui est celle d'une pupille circulaire uniforme.

L'idée de Wild peut être assez facilement étendue au domaine de l'optique proprement dite. La convolution opérée sur l'image déjà formée I_0 peut être faite, soit sur l'image I_0 photographiée, soit par des procédés électroniques sur l'image captée par un tube récepteur d'image, soit même par des procédés purement optiques dans un dispositif adéquat placé après l'image I_0. Dans tous les cas, et bien que l'opération soit simultanée dans la dernière méthode, nous parlerons d'*opération a posteriori*.

3. On se trouve donc en présence de deux méthodes, celle de l'opération pupillaire, et celle de l'opération *a posteriori*, pour l'amélioration des images. L'objet de cette Note est de montrer que toute modification de W possible par la première méthode l'est aussi par la seconde, mais que réciproquement, certains résultats donnés par la seconde méthode sont impossibles à obtenir par la première.

A. Soit une opération pupillaire $.\mathcal{A}$ transformant une pupille P [5] en $P = P_0.\mathcal{A}$ et, de ce fait, W_0 en W. On a

$$W_0 = |T(P_0)|^2 = T[P_0 \star P_0^*], \qquad W = T[P_0\mathcal{A} \star (P_0\mathcal{A})^*].$$

Le même résultat peut être obtenu par une convolution *a posteriori* faite sur l'image I,

$$I = I_0 \star C = O \star W_0 \star C = O \star W, \qquad \text{avec} \quad W = W_0 \star C,$$

soit donc

$$P_0\mathcal{A} \star (P_0\mathcal{A})^* = [P_0 \star P_0^*]\, T(C).$$

Le premier membre n'étant jamais infini ($.\mathcal{A}$ désigne une opération physiquement réalisable), cette égalité définit T(C) partout où $P_0 \star P_0^*$ est différent de o. Et là où $P_0 \star P_0^*$ est nul, T(C) peut admettre un prolongement *fini* quelconque : la fonction correctrice C équivalente à $.\mathcal{A}$ existe donc toujours.

B. Supposons maintenant que nous fassions une opération *a posteriori* $W = W_0 \star C$, la fonction C admettant une transformée de Fourier T (C). On a

$$T(W) = T(W_0).T(C) = (P_0 \star P_0^*)\, T(C);$$

T (W) est donc soumis à la condition d'avoir une extension comprise dans celle de $P_0 \star P_0^*$. On ne peut donc obtenir ainsi qu'une classe restreinte de fonctions W, représentées par

$$W = W_0 \star C', \qquad \text{avec} \quad C' = C \star T(Z),$$

Z étant une fonction identique à 1 partout où $P_0 \star P_0^* \neq 0$ et à o partout où $P_0 \star P_0 = 0$.

Ceci étant, pour que $\star C'$ fût équivalent à une opération pupillaire $.\mathcal{A}$, les deux conditions suivantes devraient être remplies :

1° qu'une pupille P *existe*, qui donne l'image $I = I_0 \star C$;

2° que P soit nulle partout où P_0 l'est. On peut trouver alors une opération pupillaire $.\mathcal{A}$ sur P_0 qui fournit P. Cette opération est $\mathcal{A} = P/P_0$.

B.1. *L'existence* de P requiert que $W_0 \star C'$ soit le carré du module d'une fonction, ce qui implique *en particulier* qu'il soit partout positif. Or tel n'est pas nécessairement le cas. Il peut donc certainement arriver que $\star C'$ réalise ce qu'aucune opération pupillaire ne saurait faire. L'étude complète des conditions d'existence de P présenterait un grand intérêt.

B.2. Il nous faut ici distinguer deux cas :

— dans le cas des *pupilles de révolution*, le domaine de non-nullité de $P_0 \star P_0^*$ (ou de $P \star P^*$) ne dépend que du contour *extérieur* de P_0 (ou de P). La condition que les zéros et domaines nuls de $P_0 \star P_0^*$ soient aussi des zéros et domaines nuls de $P \star P^*$ exprime que le contour *extérieur* de P doit être intérieur à celui de P_0, ou superposable à lui. Mais le domaine de P_0 peut être lacunaire, et la condition ci-dessus n'implique alors pas que le domaine de P soit contenu dans celui de P_0. Quand donc P_0 ne contient pas P, $\star C'$ définit une pupille qu'il est impossible d'obtenir par l'opération .A, parce que cela exigerait des facteurs de transmission (ou de gain) infinis dans certains domaines;

— le cas des pupilles unidimensionnelles est plus complexe. Nous examinerons seulement ce qui se passe si P_0 est constituée par deux fentes de largeur *a*, *séparées* par un intervalle de largeur *i-a*. Si $i/a \leqq 2$, le domaine de non-nullité de $P_0 \star P_0^*$ ne dépend que des abscisses des bords *extérieurs* des deux fentes : le raisonnement et la conclusion précédente demeurent alors valables. Si, par contre, on a $i/a > 2$ (ce qui se produit, en particulier avec deux fentes de Young infiniment étroites), on vérifie sans peine que la méthode *a posteriori* n'apporte au point de vue où nous nous plaçons dans ce paragraphe aucune solution nouvelle, car si les zéros de $P_0 \star P_0^*$ sont ceux de $P \star P^*$, alors les zéros de P_0 sont aussi zéros de P.

4. Les applications des remarques précédentes pourraient être les suivantes :

A. Puisque la méthode *a posteriori* permet d'améliorer grandement les images données par une pupille annulaire infiniment mince, alors que la méthode pupillaire est complètement impuissante, on peut penser que la première méthode permettra, dans le cas des pupilles annulaires de *largeur finie* d'obtenir des résultats meilleurs que la deuxième méthode.

B. L'emploi d'une optique annulaire pourraît être envisagée dans certains cas où elle permettrait d'accroître l'ouverture, donc le pouvoir de résolution imposé par la diffraction, sans poser de problème quant à la correction des aberrations géométriques paraxiales puisqu'on n'utiliserait alors que des rayons marginaux. Tel est particulièrement le cas des lentilles électroniques. Des recherches vont être entreprises sur ce sujet ainsi que, plus généralement, sur tous les cas où l'apodisation *a posteriori* apporte des solutions nouvelles.

Les applications dépendent évidemment de la facilité et de l'efficacité avec lesquelles peut être effectuée l'opération $\star C$: aussi est-il nécessaire

de travailler d'abord sur ce point qui soulève de nombreuses questions; plusieurs solutions existent, mais ne seront pas traitées dans cette Note.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) *Voir*, par exemple, R. STRAUBEL, P. M. DUFFIEUX, G. LANSRAUX, A. COUDER et P. JACQUINOT, B. ROIZEN-DOSSIER, H. OESTERBERG et J. E. WILKINS, C. L. DOLPH, R. BARAKAT. Pour une bibliographie détaillée, *voir*, par exemple, la thèse de B. DOSSIER, *Revue d'Optique*, 1954, p. 57.

(2) Par exemple, J. E. WILKINS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 40, 1950, p. 222 et 51, 1961, p. 911; R. BARAKAT, *Ibid.*, 52, 1962, p. 264.

(3) J. P. WILD, *Proc. Roy. Soc.*, A, 263, 1961, p. 84.

(4) D. J. MC LEAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 263, 1961, p. 545.

(5) Que nous supposons, soit unidimensionnelle et symétrique par rapport à l'axe des y, soit à symétrie circulaire, de telle sorte que dans les deux cas, $P(-x, -y) = P(x, y)$.

(*Laboratoire A. Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Faculté des Sciences de Nancy.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude du spectre d'absorption infrarouge d'acides-alcools et de leurs dérivés.* Note (*) de M. **Jacques Bolard**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous indiquerons dans ce qui suit les résultats de l'examen des spectres infrarouges des composés suivants : acides α-hydroxy (propionique et butyrique), β-hydroxy (propionique et butyrique), lactate et tartrate d'éthyle, acide β-éthoxypropionique, à l'état pur et en solution dans CCl_4. Les données se rapportent aux régions 1700 et 3 000 cm^{-1} qui donnent les résultats les plus nets. Cette étude est faite en vue de rechercher les structures possibles des acides-alcools. L'étude des esters et des dérivés éthoxylés a été faite pour voir l'influence de la disparition de groupe alcool ou acide.

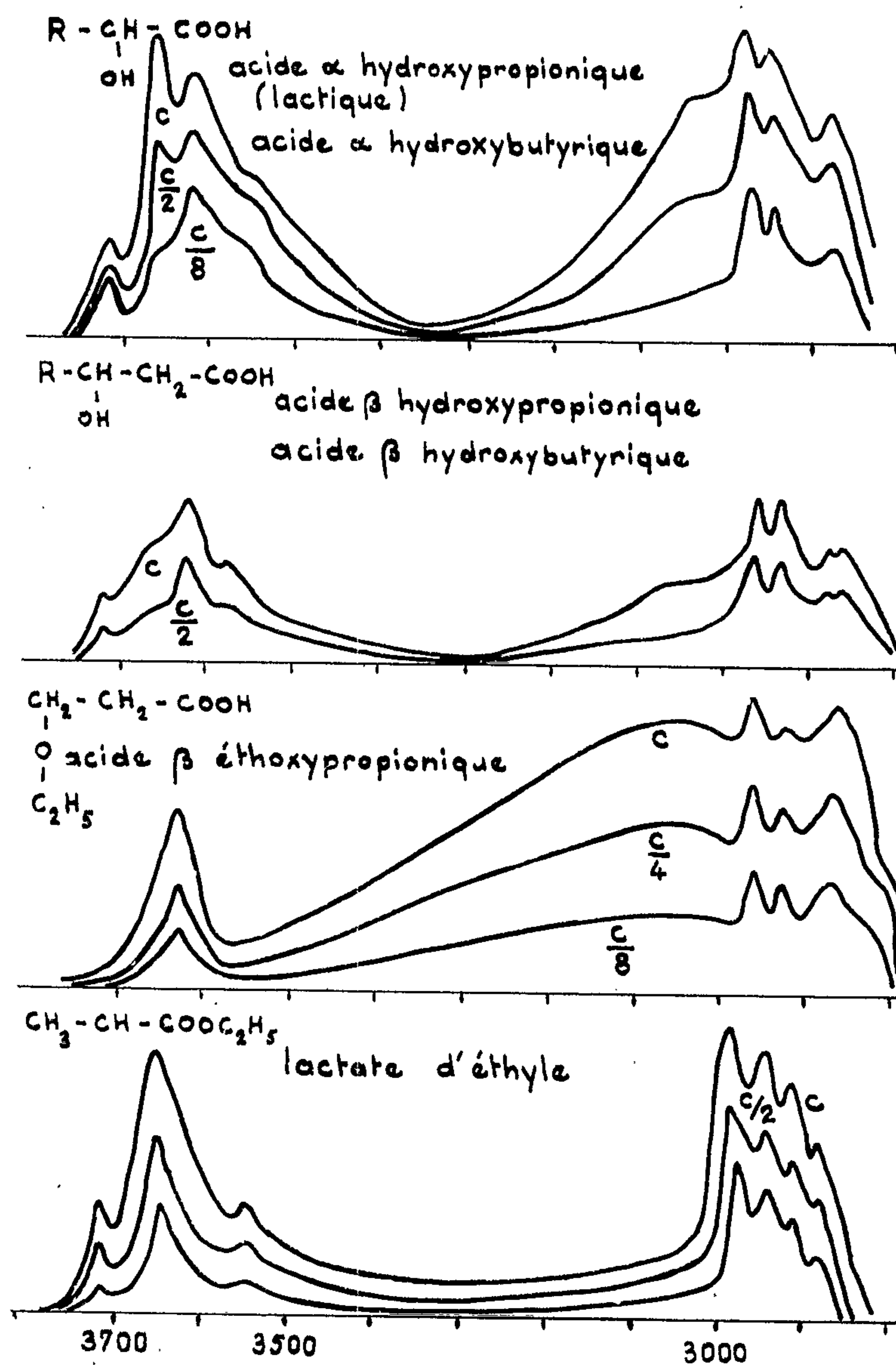
Nombres d'onde (en cm^{-1}) *des spectres obtenus avec les solutions dans* CCl_4.
La concentration variait de 10^{-3} *à* 10^{-5} mole/l *et les épaisseurs entre* 2 et 10 cm.

Composés.	(1) OH alc. libre.	(2) OH alc. lié.	(3) OH ac. libre.	(4) OH alc. chél.	(5) OH ac. libre.	(6) OH ac. lié.	(7) CO libre.	(8) CO lié.
CH_2—COOH (| OH)	3 610	3 570	3 450	–	3 530	3 050	1 765	1 720
CH_3—CH—COOH (| OH)	3 620	3 565	3 450	–	3 535	3 050	1 755	1 715
CH_3—CH_2—CH—COOH (| OH)	3 610	3 560	3 470	–	3 529	3 050	1 745	1 720
CH_2—CH_2—COOH (| OH)	3 615	3 580	3 450	–	3 532	3 050	1 748	1 720
CH_3—CH—CH_2—COOH (| OH)	3 625	3 570	3 485	–	3 530	3 050	1 740	1 710
CH_3 CH—$COOC_2H_5$ (| OH)	3 615	–	3 450	3 550	–	–	1 735	
CH_2—CH_2—COOH (| OC_2H_5)	–	–	–	–	3 535	3 050	1 761	1 718
C_2H_5—OOC—CH—CH—$COOC_2H_5$ (| OH | OH)	–	–	–	3 540	–	–	1 745	–

Région 3 000 cm^{-1}. — La dilution modifie l'intensité des bandes dues à des liaisons intermoléculaires, par rapport à celles dues à des liaisons intramoléculaires ou à des groupes libres.

Seules les bandes (2) et (6) voient leurs intensités relatives diminuer par dilution. On a obtenu les mêmes résultats en élevant la température à 50°C.

Les bandes (1) et (5) sont attribuées à la vibration de valence des groupements OH libres respectivement alcoolique et acide [la bande (1) n'existe pas dans les acides α et β-éthoxypropioniques, de même que la bande (5) dans le lactate d'éthyle].



La bande (2) serait celle correspondant à la vibration de valence d'un pont hydrogène, symétrique entre deux fonctions alcool.

La bande (6) caractérise une liaison dimérique entre deux fonctions acides [la bande (2) n'existe pas dans l'acide β-éthoxypropionique et la bande (6) dans le lactate d'éthyle].

La bande (4) dans le lactate et le tartrate d'éthyle montre qu'il y a liaison intramoléculaire.

La fréquence vers 3 450 a été attribuée [1] à une harmonique de la région 1700, ce qui est confirmé par le fait qu'elle est d'autant plus large que les bandes à 1720 et 1740 sont d'intensités plus voisines (elle est fine dans le lactate d'éthyle où il n'y a qu'une seule bande à 1735).

Région 1700 cm^{-1}. — Pour les acides, deux bandes apparaissent, dont la plus basse en fréquence (1720), caractéristique du groupe C=O lié du carboxyle, diminue d'intensité par rapport à l'autre (1750) qui est caractéristique du groupe C=O libre, quand on dilue la solution. Dans le lactate et le tartrate d'éthyle, seule existe la bande du C=O libre.

L'étude spectrale conduit donc aux conclusions suivantes :

Dans le lactate d'éthyle il y a chélation entre le OH alcoolique et le OC_2H_5 de la fonction ester. De même pour le tartrate d'éthyle, ce qui élimine la possibilité d'une liaison hydrogène entre les deux fonctions alcools.

L'acide β-éthoxypropionique est un simple dimère.

De l'étude de l'acide ω-hydroxy undécanoïque [2] on a conclu à une chélation. Ici dans les acides α et β-hydroxy, il ne semble pas y en avoir. Il se formerait plutôt une chaîne, par liaison hydrogène, entre deux fonctions alcools, d'une part et deux fonctions acides, d'autre part, ces chaînes étant rompues par dilution de la solution.

La position des bandes des composés à l'état pur montre que ces différentes formes sont conservées (la formation de chaînes s'accorde bien avec la viscosité de ces corps).

(*) Séance du 13 mai 1963.

[1] N. Mori, Y. Tsuzuki et H. Tsubomura, *Nippon Kagaku Zasshi*, 77, 1956, p. 459; d'après *C. A.*, 1958, 7858 *d*.

[2] M. M. Davies, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 770.

(*Laboratoire de Recherches physiques de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude des sulfure, arséniosulfure et arséniure de fer naturels par effet Mössbauer*. Note (*) de MM. **Pierre Imbert, André Gérard** et Mme **Micheline Wintenberger**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude par effet Mössbauer des composés FeS_2 (pyrite), FeAsS (mispickel) et $FeAs_2$ (loellingite) a confirmé la nature non magnétique de ces corps et permis la mesure de leur couplage quadrupolaire et déplacement isomérique.

Conditions expérimentales. — La source utilisée était du ^{57}Co dans acier inoxydable, qui fournit, en ce qui concerne la désexcitation du ^{57}Fe à partir de son état de 14,4 keV, un spectre d'émission composé d'une raie unique.

Les absorbants étaient composés de poudres naturelles de pyrite (FeS_2), de mispickel (FeAsS) et de loellingite ($FeAs_2$) fixées sur paraffine.

Les spectres ont été réalisés en portant source et absorbant aux trois températures suivantes + 20, — 70 et — 196°C.

L'échelle des vitesses de la source a été mesurée par référence au spectre de six raies donné par un absorbant de fer métallique.

Résultats. — Les trois spectres Mössbauer obtenus à température ambiante (+ 20°C) sont représentés sur la figure 1. Ces spectres se composent de deux raies d'absorption dues à un couplage quadrupolaire. Dans la pyrite et la loellingite, il n'existe qu'un seul site pour le fer alors que dans le mispickel on peut distinguer deux sites dont les entourages sont très voisins. En conséquence, on remarque que les deux raies du spectre du mispickel sont un peu plus larges que celles de la pyrite et de la loellingite. Pour ces dernières, la largeur est du même ordre de grandeur que celle de la raie unique obtenue avec un absorbant d'acier inoxydable; cette absence d'élargissement prouve que le site du fer n'est soumis à aucun champ magnétique moyen. Ces expériences confirment donc la nature non magnétique des composés FeS_2, FeAsS et $FeAs_2$ dans la gamme de températures étudiées (de la température ambiante à celle de l'azote liquide).

La distance ΔE entre les deux pics permet d'évaluer

$$e^2 qQ = 2\,\Delta E,$$

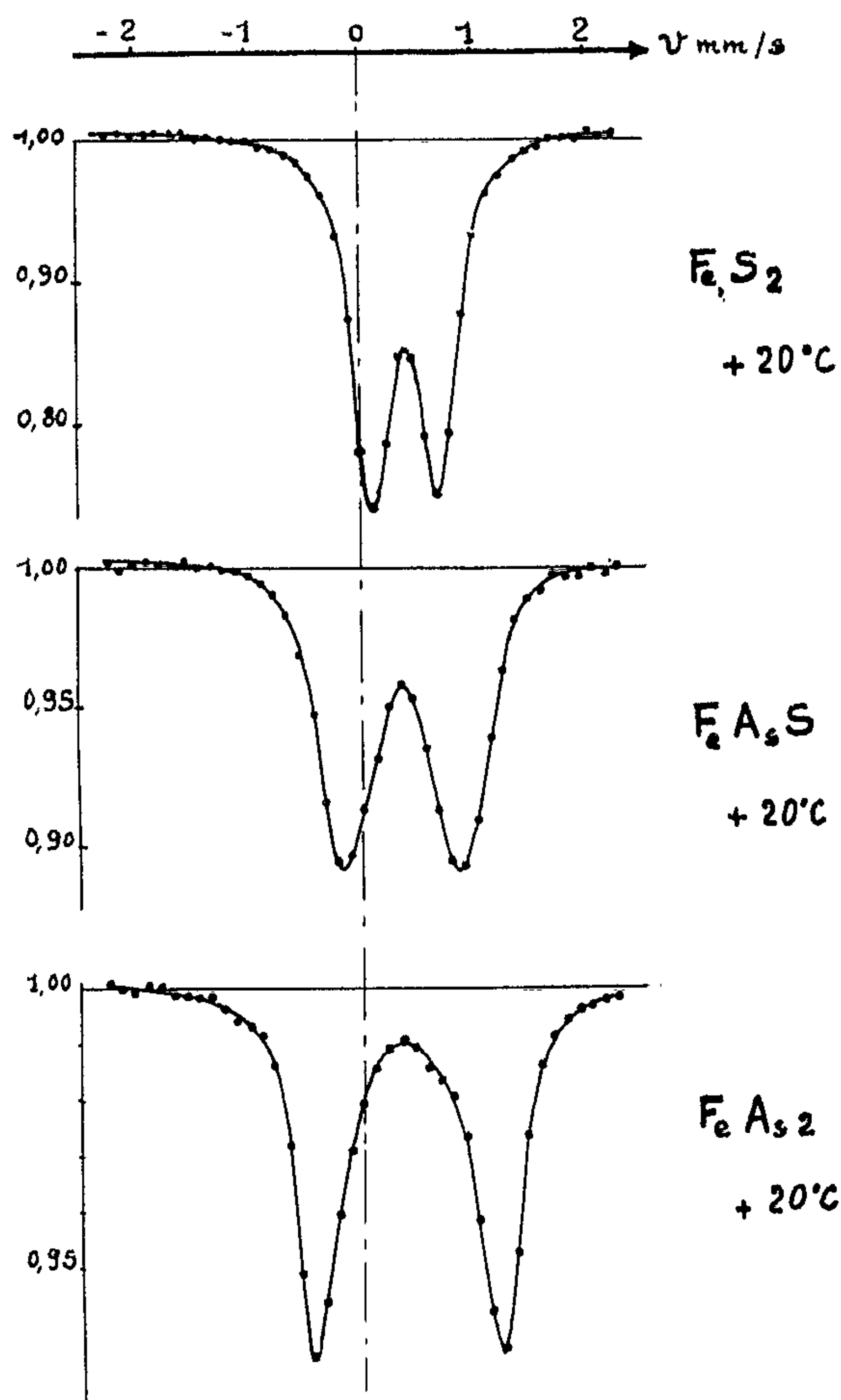
où Q représente la valeur du moment quadrupolaire du noyau et q le gradient du champ électrique en cet endroit. La moyenne des abscisses des deux pics donne la différence de déplacement isomérique λ entre la source dans acier inoxydable et l'absorbant considéré.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus pour $e^2 qQ$ et λ pour les trois absorbants aux températures de + 20, — 70 et — 196°C, source et absorbant étant à la même température. Les énergies sont exprimées en millimètres par seconde; une variation de vitesse de la source de 1 mm/s

représente, pour le rayonnement γ de 14,4 keV du ^{57}Fe, une variation d'énergie de 11,62 MHz.

	FeS_2 (pyrite).			FeAsS (mispickel).			$FeAs_2$ (loellingite).		
	+ 20° C.	— 70° C.	— 196° C.	+ 20° C.	— 70° C.	— 196° C.	+ 20° C.	— 70° C.	— 196° C.
$e^2qQ = 2\,\Delta E$ (mm/s)...	1,20 ±0,05	1,25 ±0,05	1,22 ±0,05	2,10 ±0,05	2,14 ±0,05	2,13 ±0,05	3,36 ±0,07	3,46 0,07	3,41 0,07
λ (mm/s).............	0,39 ±0,02	0,41 ±0,02	0,40 ±0,02	0,34 ±0,02	0,35 ±0,02	0,35 ±0,02	0,39 ±0,02	0,41 ±0,02	0,39 ±0,02

La mesure de e^2qQ dans le cas de la pyrite concorde avec la valeur $e^2qQ = 1,19$ trouvée par M. Solomon (2).



Il est à remarquer, quoique l'interprétation en paraisse difficile, que la valeur du déplacement isomérique λ est identique pour les composés symétriques FeS_2 et $FeAs_2$, et légèrement inférieure pour le composé mixte FeAsS.

Compte tenu des marges d'erreurs expérimentales, il n'a pas été constaté de variation ni du couplage quadrupolaire e^2qQ, ni du déplacement

isomérique λ par rapport à la source, entre la température ambiante et celle de l'azote liquide.

On observe une assez grande variation de e^2qQ entre les trois composés :

FeS_2 est plus symétrique au point de vue cristallographique et en ce qui concerne les liaisons chimiques, et il donne la valeur la plus faible. e^2qQ n'est cependant pas nul comme pour $Fe(CN)_6K_4$ (3), où le fer a la même coordination.

e^2qQ croît lorsqu'on passe à FeAsS puis $FeAs_2$. Le fer n'ayant pas de moment magnétique dans ces composés, on doit admettre que, lorsqu'on remplace S par As dans la structure, cette modification est compensée par l'apparition de liaisons supplémentaires.

D'après les distances interatomiques, on peut supposer soit des liaisons As—As, soit des liaisons Fe—Fe. L'accroissement de e^2qQ peut être dû à ce dernier type de liaison, ou simplement à la distorsion de l'entourage octaédrique du fer dans les deux composés contenant de l'arsenic.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) M. Wintenberger, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 85, 1962, p. 107.

(2) I. Solomon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3828.

(3) W. Kerler et W. Neuwirth, *Proc. of the 2nd Internat. Conf. on the Mössbauer Effect*, D. M. J. Compton and A. H. Schoen, p. 90.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Institut d'Astrophysique de Cointe Sclessin, Belgique
et *Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Comportement électromagnétique des lames métalliques minces : séparation des effets géométriques des effets de structure ; caractère antagoniste de ces deux types d'effets.* Note (*) de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les lames métalliques minces doivent leurs propriétés électromagnétiques à la superposition des effets de structure (lacunaire ou granulaire) et des effets de limitation du libre parcours moyen des électrons. La présente Note a pour but d'aborder le problème de la séparation de ces deux types d'effets [([1]), ([2])] et d'en montrer le caractère *antagoniste* quand on se place au point de vue de l'influence de la fréquence sur les propriétés électromagnétiques des lames.

Pour étudier cette influence, nous avons vu, dans une précédente série de Notes ([3]), que le moyen mathématique le plus simple est de suivre les variations de φ (retard angulaire du courant sur le champ appliqué) en fonction de la fréquence, φ étant lié à l'indice complexe $n - jk$ par la relation

$$(n - jk)^2 = \left(1 - \frac{4\pi A \sin\varphi}{\omega}\right) - j\frac{4\pi A \cos\varphi}{\omega}.$$

Nous effectuerons la séparation des deux types d'effets en considérant, pour un métal donné :

1° les lames A très minces, typiquement lacunaires ou granulaires, pour lesquelles les effets de structure sont manifestement prépondérants;

2° les lames B qui ont encore la structure de l'état massif avec simplement réduction du libre parcours moyen des électrons.

A l'état massif, φ est une fonction croissante C (ω) tant qu'une certaine fréquence-limite n'est pas atteinte (correspondant par exemple à $\lambda = 3\,200$ Å pour l'argent).

Nous avons vu précédemment ([3]) que, pour les lames A, φ est également une fonction croissante de ω tant qu'une certaine fréquence-limite (*la même que pour l'état massif*) n'est pas atteinte et qu'il s'agit d'une fonction beaucoup plus rapidement croissante que C (ω). Il s'agit maintenant de prouver qu'au contraire, pour les lames B, φ est une fonction plus lentement croissante que C (ω).

En résumé, pour une fréquence et un métal donnés,

$$\varphi_B < \varphi_{\text{massif}} < \varphi_A.$$

Deux remarques en ce sens :

1° Nous avons vu précédemment ([3]) que c'est en définitive le phénomène des écarts à la loi d'Ohm en courant continu qui explique l'accélération des variations de φ chez les lames A; ce phénomène n'existe pas chez les lames B.

2° A l'état massif, la conductivité électrique devient complexe (donc φ cesse d'être nul) lorsque la période du champ appliqué devient de l'ordre du temps de relaxation des électrons; avec les lames B, ce temps de relaxation étant plus court qu'à l'état massif, la fréquence pour laquelle φ cesse d'être nul et commence sa croissance sera plus élevée que pour l'état massif.

Démonstration expérimentale. — Lorsque λ décroît de 6 000 à 3 200 Å l'étude expérimentale de $n - jk$ pour l'argent à l'état massif indique pour n des variations faibles, mais pour k une nette décroissance de 3,7 à 0,5; l'examen de k pour les différents types de lames (⁴) permet donc de trancher pour ou contre notre point de vue :

1° $\lambda = 5\,461$ Å; état massif : $k = 3{,}3$; lames B : $k = 3{,}6$ et $3{,}9$;
2° $\lambda = 4\,800$ Å; état massif : $k = 2{,}5$; lames B : $k = 2{,}7$; $2{,}9$; $3{,}2$;
3° $\lambda = 4\,358$ Å; état massif : $k = 2{,}3$; lames B : $k = 2{,}5$; $2{,}6$; 3;
4° $\lambda = 3\,404$ Å; état massif : $k = 1$; lames B : $k = 1{,}1$; $1{,}2$; $1{,}3$.

Les lames B sont donc bien continuellement en retard sur l'état massif, contrairement aux lames A.

La zone d'épaisseur séparant, pour l'argent, les lames B des lames A se trouve aux environs de 10 mμ. L'étude des variations de φ en fonction de l'épaisseur révèle d'énormes discontinuités, en accord avec l'ensemble du point de vue exposé dans la présente Note.

Exemple : $\lambda = 5\,780$ Å; état massif, et à plus forte raison, lames B : φ à peine $> \pi/2$; lames A : $\varphi \simeq 3\pi/2$.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(¹) H. MAYER, *Conférence internationale de Bolton Landing* (N. Y.), septembre 1957, p. 247.

(²) P. BOUSQUET et P. ROUARD, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 873.

(³) M. GOURCEAUX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1888.

(⁴) R. PHILIP et J. TROMPETTE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 627.

(*Laboratoire de Physique des Couches minces, Faculté des Sciences de Rouen.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Essai d'interprétation des propriétés optiques anormales des métaux en couches minces.* Note (*) de M. **Jacques Richard**, présentée par M. Jean Laval.

On considère un cristal unidimensionnel fini dont le potentiel est du type Kronig et Penney. On envisage des transitions électroniques de la bande de conduction vers des états aux extrémités de la chaîne, lesquels correspondent aux états de surface d'un cristal véritable (tridimensionnel) et l'on retrouve ainsi les propriétés optiques anormales des couches minces.

Introduction. — On sait que certains métaux en couches minces possèdent des propriétés optiques anormales qui sont caractérisées par la présence d'une bande d'absorption ne correspondant pas à une transition classique. Cette bande se déplace du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur des couches augmente.

Les couches minces se présentent sous une forme en général lacunaire et les plus minces ($d < 5$ mμ) sont constituées de grains séparés de dimensions très petites (de l'ordre de quelques dizaines d'angströms). On peut donc penser que les propriétés optiques de ces grains varient avec leurs dimensions.

Interprétation théorique. — Si l'on choisit, pour un cristal fini, un potentiel du type Kronig et Penney [1] (*fig.* 1), on peut caractériser, comme l'ont montré ces auteurs, la liaison entre un électron et la cellule à laquelle il

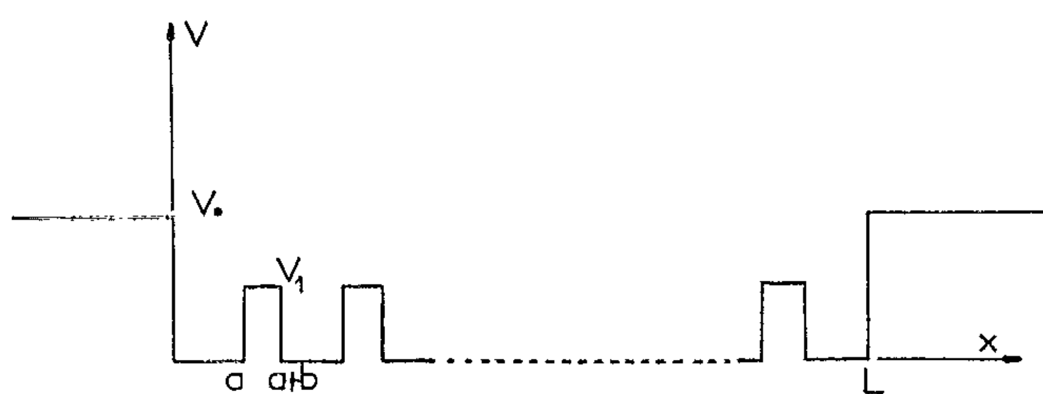


Fig. 1.

appartient par un paramètre P qui est la limite lorsque $V_1 \to \infty$ et $b \to 0$ de $(8\pi^2 m/2h^2)\, abV_1$. On peut donc imaginer qu'il existe entre P et la longueur L du cristal une relation puisque, pour un atome seul, l'électron est étroitement lié à l'atome auquel il appartient ($P = \infty$) et pour le métal massif idéal l'électron est libre ($P = 0$), et admettre que P diminue lorsque L augmente.

D'autre part, Tamm [2] a montré, que pour un cristal du type Kronig et Penney, il existait des états électroniques liés aux extrémités du cristal. L'énergie de ces états se trouve dans une bande interdite mais dépend de P.

On a représenté sur la figure 2 les énergies permises en fonction de P. La partie hachurée correspond à la bande interdite. La courbe, à l'intérieur

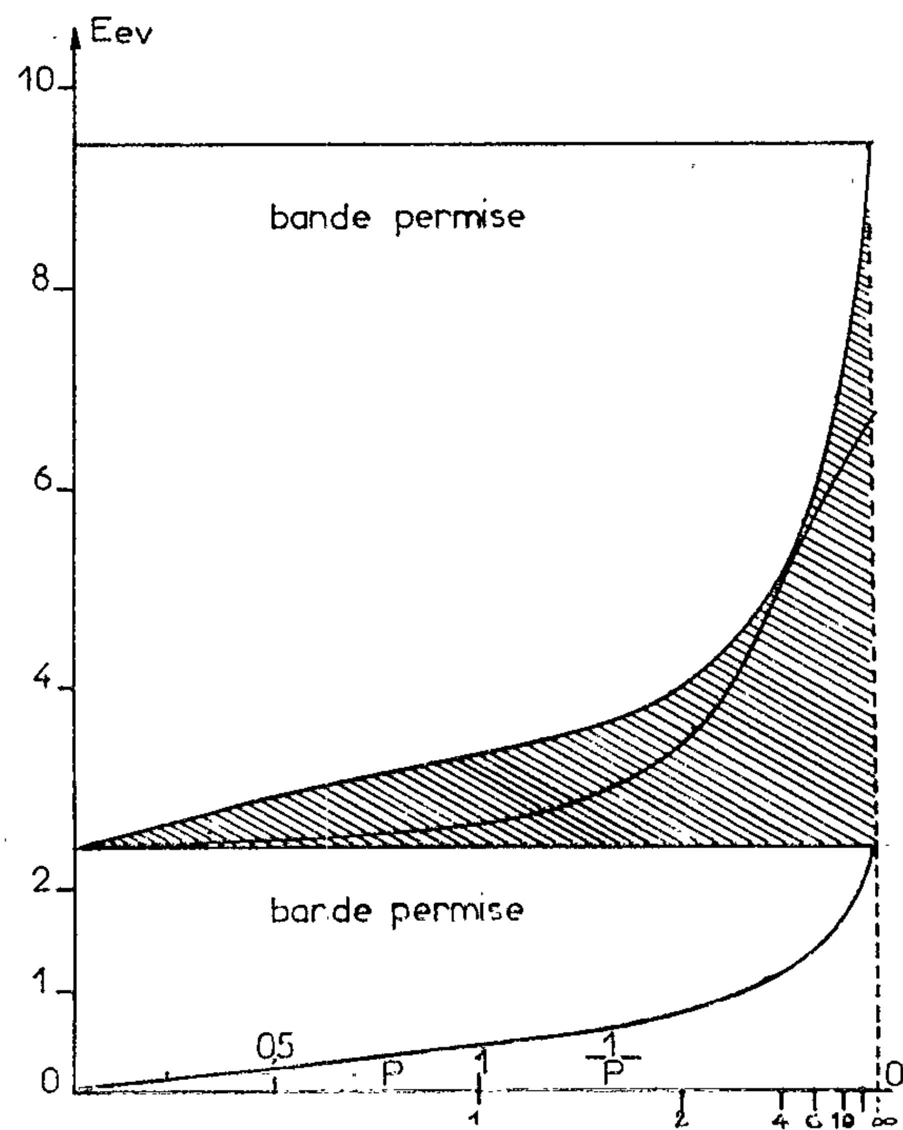


Fig. 2.

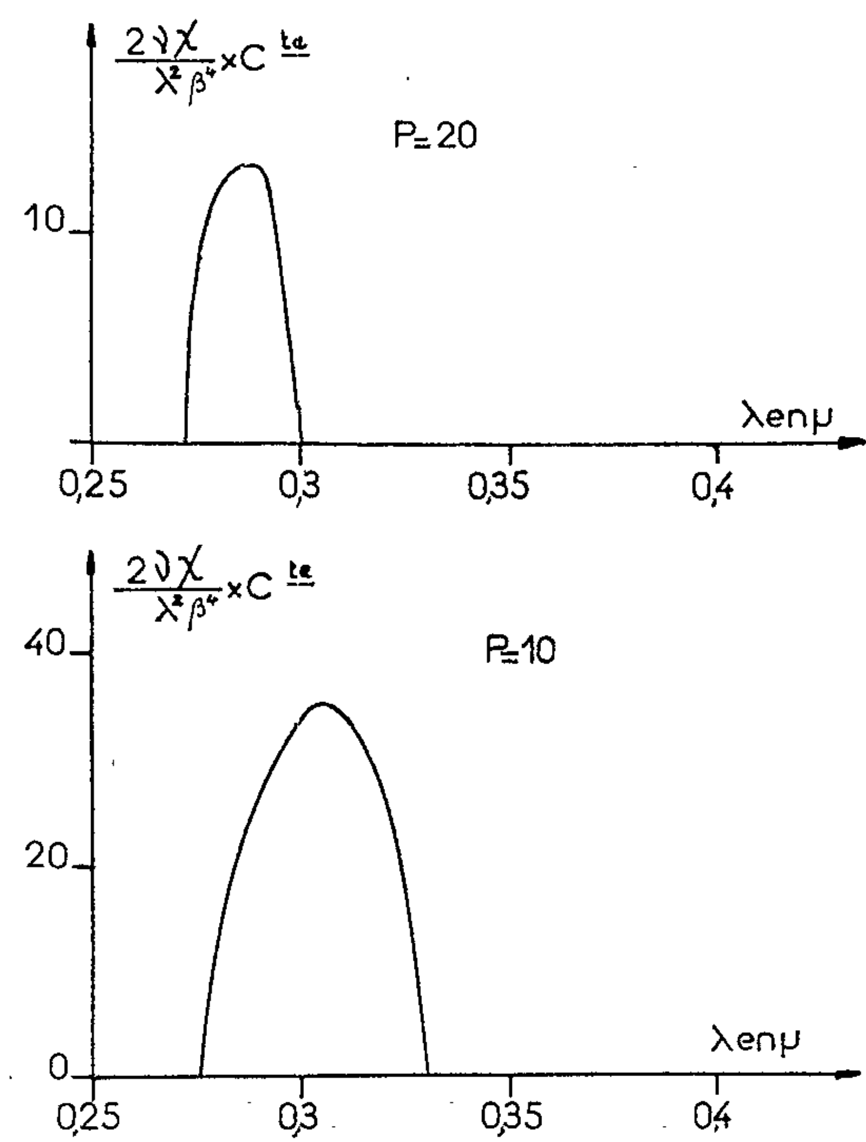


Fig. 3.

de cette partie, représente la variation, en fonction de P, de l'énergie de l'état localisé à une extrémité.

Si l'on prend en compte les transitions électroniques vers les états aux extrémités, afin de calculer les constantes optiques du cristal, on découvre que toutes les transitions sont possibles et qu'en particulier elles n'impliquent pas la conservation du vecteur d'onde. Le calcul conduit aux résultats suivants :

1° Il existe une bande d'absorption correspondant à des transitions électroniques vers les états aux extrémités.

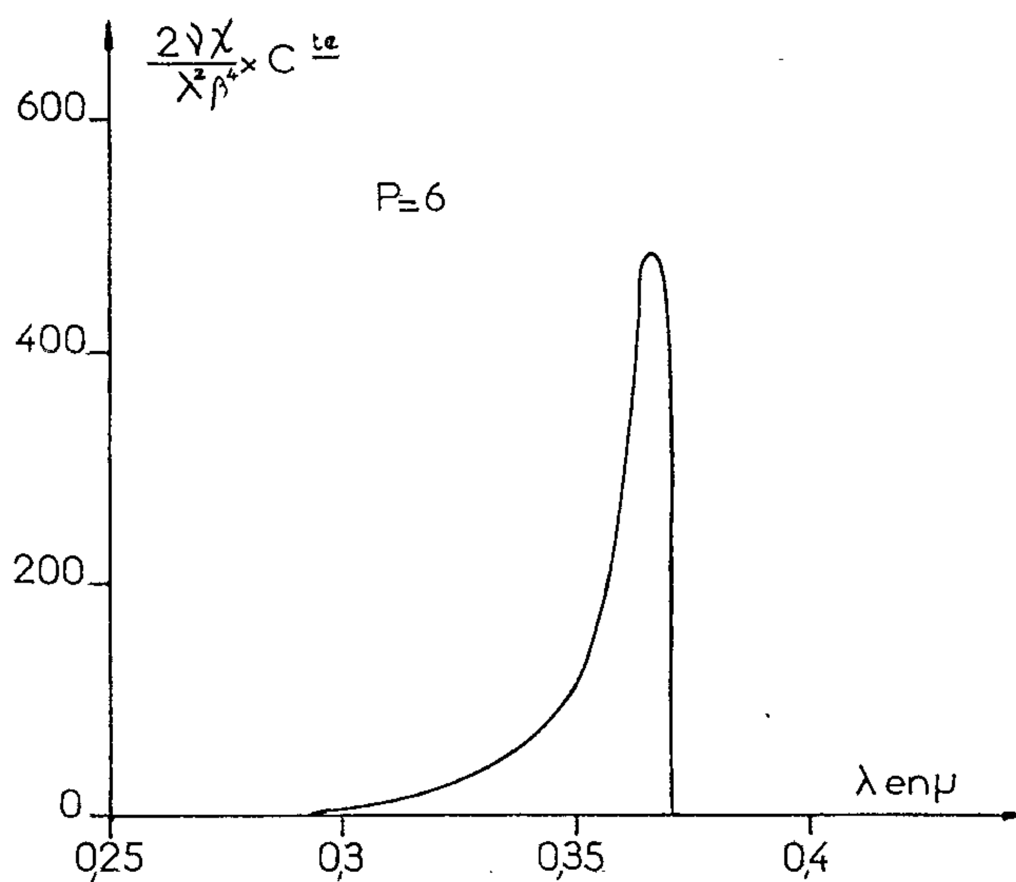


Fig. 4.

2° Lorsque la longueur du cristal augmente, donc d'après notre hypothèse lorsque P diminue, cette bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde.

3° On peut montrer que cette bande doit disparaître pour un cristal infini.

Les figures 3 et 4 donnent une représentation de $2\nu\varkappa/(\lambda\beta^2)^2$ à un facteur multiplicatif près, pour différentes valeurs de P (ν est l'indice de réfraction du cristal, $\varkappa$ son indice d'extinction et β caractérise l'énergie de l'état électronique initial).

Conclusion. — Si l'on admet que les conclusions de cette théorie restent valables pour les cristaux véritables, et que leur bande d'absorption anormale est due à des transitions électroniques vers les états de surface, on retrouve les propriétés optiques des couches minces. Les résultats obtenus par cette théorie sont en meilleur accord avec la réalité que les résultats donnés par la Mécanique classique. Ils suggèrent que les constantes

optiques des grains qui constituent les couches minces varient avec les dimensions de ces derniers. Ces variations sont dues :

1° à une modification progressive des bandes d'énergie avec les dimensions du cristal;

2° à la présence, pour des cristaux de petites dimensions seulement, d'une bande d'absorption due à des transitions électroniques vers les états de surface.

(*) Séance du 6 mai 1963.

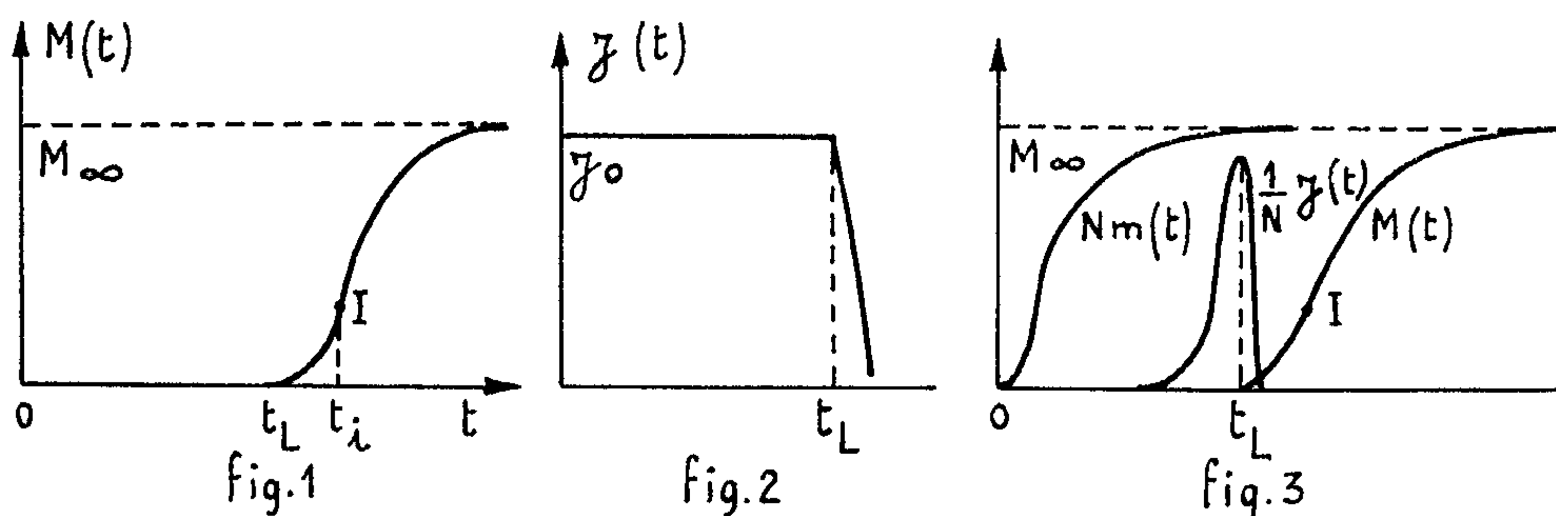
(1) KRONIG et PENNEY, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 130, 1931, p. 499.

(2) TAMM, *Physik Z. Sowjetunion*, 1, 1932, p. 733.

CRISTALLOGENÈSE. — *Germination et croissance dans les solutions sursaturées des halogénures alcalins*. Note (*) de MM. **Raymond Gindt** et **Raymond Kern**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans un milieu sursaturé fermé, l'état de germination stationnaire n'est atteint que lentement. On donne une allure générale de la fonction de germination et une définition causale du temps de latence.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré qu'une solution sursaturée d'un halogénure alcalin, de volume V, de dépassement initial $\beta_0 = C_0/C_s$ (C_0, concentration initiale; C_s, concentration à la saturation), évolue en système fermé de manière que la masse totale des cristaux apparus en fonction du temps soit représentée par la figure 1. M (t) est une courbe en S présentant un point d'inflexion (I). Elle est comprise entre deux paliers : un palier initial du temps $t = 0$, au temps $t < t_L$ correspondant à une masse M (t) nulle; un palier final atteint asymptotiquement correspondant en fin de cristallisation à une quantité précipitée M_∞. Nous avons défini [1], phénoménologiquement, le temps de latence t_L, temps pour lequel la quantité de cristaux formés est celle qui est juste décelable, compte tenu de la sensibilité d'un appareil de mesure.



Dans une solution sursaturée de dépassement β_0, la fréquence de germination stationnaire est donnée d'après Volmer [2] par une relation

$$(1) \qquad J_0 = K \exp\left(-\frac{U^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{b\sigma^3}{\mathrm{Ln}^2 \beta_0}\right),$$

J_0, nombre de germes critiques formés par unité de temps et de volume; K, facteur de fréquence; U^*, une énergie d'activation de diffusion; σ, l'énergie libre interfaciale du cristal par rapport à sa solution saturée; b, un facteur numérique ne dépendant que de constantes universelles et de la nature du soluté.

A propos de l'expérience de la figure 1 nous allons faire deux hypothèses :

a. le régime stationnaire de germination est très vite atteint (aussi rapidement que le dépassement β_0 peut être établi expérimentalement);

on peut alors écrire :

(2) $$\int_0^{t_L} J(t)\,dt = J_0 t_L;$$

b. la fréquence de germination stationnaire J_0 tombe brutalement à zéro pour $t > t_L$. D'où

(3) $$\int_0^{\infty} J(t)\,dt = N \simeq J_0 t_L,$$

N étant le nombre total de germes critiques ayant donné naissance à N cristaux.

La première hypothèse (*a*) a toujours été implicitement admise dans l'interprétation des expériences de germination impliquant une mesure de temps de latence (*voir* bibliographie de la première Note). La seconde hypothèse (*b*) se justifie aisément en calculant J (*t*) par la relation (1). Connaissant M (*t*) (*fig.* 1) et sachant que

$$\beta_t = \beta_0 - \frac{M(t)}{V C_s}.$$

On vérifie que J (*t*) diminue très rapidement (*fig.* 2).

Les relations (1) et (3) conduisent immédiatement à la relation de proportionnalité

(4) $$\mathrm{Ln}\,\frac{N}{t_L} \propto \frac{b\sigma^3}{\mathrm{Ln}^2\beta_0}$$

qui a été plus souvent utilisée sous la forme

(5) $$\mathrm{Ln}\,\frac{1}{t_L} \propto \frac{b\sigma^3}{\mathrm{Ln}^2\beta_0}.$$

Cette relation a été vérifiée expérimentalement par les auteurs tels que Volmer et Flood ([3]), Neumann et Miess ([4]), Preckshot et Brown ([5]), Chatterji ([6]), Kahlweit ([7]). Dans notre Note précédente nous avons montré qu'aussi bien la relation (5) que la relation (4) étaient vérifiées. Les hypothèses (*a*) et (*b*) semblent donc justifiées; nous allons cependant voir qu'il n'en est pas ainsi pour la première.

Au temps $t = 0$, plaçons dans un milieu de croissance fermé, de volume ΔV de dépassement $\beta > 1$, un germe critique. En fonction du temps, ce germe croît suivant la loi $m(t)$ avec $m(0) = 0$ (masse du germe critique négligeable) et $m(t) > 0$ pour $t > 0$. Si ce germe devient critique au temps $\theta > 0$, il aura au bout du temps $t > \theta$, la masse $m(t - \theta)$. Le volume de solution V est divisé en N volumes ΔV contenant en fin de compte N cristaux; dans chaque volume élémentaire la loi de croissance reste $m(t - \theta)$. En fait il y a non-simultanéité d'apparition des germes critiques. Si à l'instant θ, dans l'intervalle $d\theta$ il naît $J(\theta)d\theta$ germes, au bout d'un temps $t > \theta$ leur masse totale a varié de $J(\theta)m(t - \theta)d\theta$;

si ces germes peuvent apparaître à tout moment, leur masse totale sera au bout du temps t :

$$(6) \qquad M(t) = \int_0^{\infty} J(\theta)\, m(t-\theta)\, d\theta.$$

Dans l'établissement de cette relation très générale, nous avons fait une seule hypothèse en ce sens que nous avons décomposé la cristallisation en deux phénomènes indépendants : la germination et la croissance des germes critiques.

L'opération mathématique (6) est un produit de composition et l'équation (6) peut se résoudre en J (t) ou m (t), soit par transformation de Fourier ([8]) soit par approximations numériques. Dans notre cas M (t) est donnée par l'expérience (*fig.* 1), m (t) peut être calculée en supposant par exemple la croissance conditionnée par la diffusion volumique dans la solution. Elle est alors représentée par Nm (t) dans la figure 3. Toute autre hypothèse sur la croissance conduirait à une fonction m (t) répondant aux conditions $m(0) = 0$ et $m(\infty) = m_{\infty}$, ce qui est seul essentiel par la suite. Sur la figure (3) nous avons reporté la courbe expérimentale M (t) et la fréquence de germination (1/N) J (t) obtenue par déconvolution des deux courbes M (t) et Nm (t). J (t) est d'abord nulle, croît, passe par un maximum au voisinage de t_L, puis retombe très rapidement à zéro. La partie initiale, pour laquelle J (t) = 0 est due au fait qu'il existe un palier initial sur M (t) mais non sur m (t).

La première hypothèse d'un état de germination stationnaire très rapidement atteint n'est donc pas justifiée. Des remarques de ce genre ont déjà été faites par D. Turnbull à propos des transformations en phase solide ([9]). Le temps de latence que nous avions défini d'une manière purement phénoménologique peut recevoir maintenant une définition causale : c'est le temps pour lequel la fréquence de germination est voisine de sa valeur maximale.

L'application de la théorie de Volmer aux expériences déterminant des temps de latence n'est donc pas théoriquement fondée; les relations auxquelles aboutit cette théorie et qui, pour certains points, sont vérifiées expérimentalement, ne peuvent être considérées que comme des relations de caractère semi-empirique.

(*) Séance du 6 mai 1963.
(1) R. GINDT, R. KERN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4186.
(2) M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden, 1939, p. 121-145.
(3) M. VOLMER et H. FLOOD, *Z. Phys. Chem.*, 170 A, 1934, p. 273.
(4) K. NEUMANN et A. MIESS, *Ann. Phys.*, 41, 1942, p. 695.
(5) G. W. PRECKSHOT et G. B. BROWN, *Ind. and Engin. Chem.*, 44, 1952, p. 1314.
(6) A. C. CHATTERJI et R. N. SINGH, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1408.
(7) M. KAHLWEIT, *Z. Phys. Chem.*, 25, 1960, p. 1.
(8) I. N. SNEDDON, *Fourier Transforms*, London, 1951.
(9) D. TURNBULL, *Am. Inst. Min. Metal. Engin.*, 15, 1948, p. 1-10.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Préparation de spinelles lacunaires par réaction d'échange à l'état solide.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Joubert** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

L'analogie de comportement entre le titane et le germanium dans les deux spinelles $Ti_3Li_2ZnO_8$ et $Ge_3Li_2ZnO_8$ conduit à penser qu'il existe un germanate de zinc $Ge_3Zn_2O_8$ spinelle ordonné, lacunaire, analogue au titane $Ti_3Zn_2O_8$. L'impossibilité de mettre en évidence ce composé par synthèse directe nous a amené à le préparer par une réaction d'échange à l'état solide en partant du germanate de lithium-zinc :



$$Ge_3ZnLi_2O_8 + SO_4Zn = SO_4Li_2 + Ge_3\square Zn_2O_8.$$

Ce même type de réaction permet de préparer le titanate $Ti_3\square Zn_2O_8$ et d'autres composés du même genre.

Les titanates du type $Ti_3M^{II}Li_2O_8$ ($M = Zn, Co, Cd$) [1] sont à rapprocher du titanate de zinc $Ti_3Zn_2O_8$ décrit par S. F. Bartram et R. A. Slepetys [2]. En effet tous ces composés sont du type spinelle et possèdent une surstructure 1-3 sur les sites octaédriques : ordre Ti_3-Li dans le premier cas, ordre Ti_3-lacune dans le second. On peut d'ailleurs considérer le titanate $Ti_3Zn_2\square O_8$ comme dérivant des premiers par le schéma de substitution suivant :

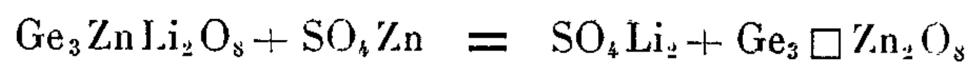


$$2Li \rightarrow \square + Zn.$$

Les germanates du type $Ge_3M^{II}Li_2O_8$ ($M^{II} = Co, Zn$) [3] sont isomorphes des titanates correspondants et possèdent le même type d'ordre sur les sites octaédriques. L'analogie de comportement entre le germanium et le titane dans ces composés laisse supposer qu'un germanate de zinc $Ge_3Zn_2O_8$ spinelle lacunaire pourrait exister.

Toutes les tentatives en vue de préparer ce composé par synthèse directe ($3\,GeO_2 + 2\,ZnO$) à des températures variées entre 300 et 900°C ont échoué. Les diagrammes de rayons X montrent que dans tous les cas on a formation de l'orthogermanate de zinc rhomboédrique $GeZn_2O_4$ accompagné d'un excès d'oxyde de germanium.

Par contre en calcinant longuement (2 à 3 semaines) le germanate de lithium-zinc avec un excès de sulfate de zinc on obtient facilement ce spinelle lacunaire. La réaction peut s'écrire :



$$Ge_3ZnLi_2O_8 + SO_4Zn = SO_4Li_2 + Ge_3\square Zn_2O_8$$

et correspond à l'échange



$$2Li = \square + Zn.$$

A la fin de la réaction on lave soigneusement le produit obtenu pour éliminer les sulfates.

Le composé obtenu se décompose rapidement par chauffage au-dessus de 650°C; on retrouve l'orthogermanate de zinc accompagné d'oxyde de germanium.

Les dimensions de la maille, les extinctions observées et les mesures d'intensités montrent une totale analogie avec le titanate correspondant. Le tableau I permet la comparaison des principales caractéristiques de ces deux spinelles.

TABLEAU I.

Formules.	Mailles (Å).	D_r (g/ml).	T (fusion) (°C).
$Ge_3Li_2ZnO_8$......	8,190 ± 0,002	5,11	995 ± 5
$Ge_3\square Zn_2O_8$.....	8,213 ± 0,002	5,72	Décomposition 650

La seule extinction observée : $00l$ n'existant qu'avec $l = 4n$ conduit au groupe d'espace $P\,4_3\,32$ (ou $P\,4_1\,32$) avec la répartition atomique donnée dans le tableau II. La totalité des sites A (tétraédriques) est occupée par le zinc, les sites B (octaédriques) sont occupés pour trois quart par les atomes de germanium, pour un quart par des lacunes ordonnées. D'après la nomenclature habituelle on écrira sa formule $[Ge_3\square]Zn_2O_8$.

TABLEAU II.

4□ en 4(b);				
12 Ge en 12(d),	avec	$x = 3/8 + \varepsilon_0$;		
8 Zn en 8(c),	»	$x = 0 + \varepsilon_1$;		
24 O en 24(e),	»	$x = 1/8 + \varepsilon_2$,	$y = 1/8 + \varepsilon_3$,	$z = 3/8 + \varepsilon_4$;
8 O en 8(c),	»	$x = 3/8 + \varepsilon_5$.		

$\varepsilon_0 = -0,012$, $\varepsilon_1 = +0,008$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = +0,012$.

Le tableau III donne les intensités observées du germanate de lithium-zinc et du germanate de zinc lacunaire (diffractogrammes effectués avec la longueur d'onde du cobalt). Le très net renforcement des réflexions du type e $(h^2 + k^2 + l^2 = 16\,n + 8)$ [(4), (5)] lorsqu'on passe du germanate de lithium-zinc au germanate lacunaire montre clairement

TABLEAU III.

hkl.	I_{obs} ($Ge_3Li_2ZnO_8$).	I_{obs} ($Ge_3\square Zn_2O_8$).	hkl.	I_{obs} ($Ge_3Li_2ZnO_8$).	I_{obs} ($Ge_3\square Zn_2O_8$)
110.........	23	25	421.........	8	7
111.........	45	7	332.........	0	0
210.........	34	39	422.........	7	17
211.........	17	21	430.........	0	0
220.........	20	57	510-431.....	6	6
221.........	1	0,5	511-333.....	42	59
310.........	4	4	520-432.....	6	7
311.........	100	100	521.........	3	4
222.........	11	8	440.........	58	54
320.........	5	3	433-530.....	2	2
321.........	5	3	531.........	7	1
400.........	44	20	442.........	0	0
322-410.....	0,5	1	610.........	1	1
411-330.....	4	4	611-532.....	3	3
331.........	3	0	620.........	3	7
420.........	0	0	533.........	13	16

la substitution du lithium par le zinc sur les sites tétraédriques. Le facteur de véracité calculé avec la répartition atomique donnée dans le tableau II est de 9 % pour l'ensemble des réflexions.

Le titanate lacunaire spinelle $Ti_3\square Zn_2O_8$ peut également être préparé par un procédé analogue à partir du titanate de lithium-zinc :



$$Ti_3ZnLi_2O_8 + SO_4Zn = Ti_3\square Zn_2O_8 + SO_4Li_2.$$

Dans ce dernier cas, des diagrammes effectués sur des produits où la substitution n'était pas totale montrent que quel que soit le degré de substitution on a toujours affaire à une phase unique de type spinelle. Pour ces composés intermédiaires l'étude des intensités montre qu'on a une répartition au hasard des lacunes sur les sites 4 (*b*).

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) J. C. Joubert et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Min.* (sous presse).

([2]) S. F. Bartram et R. A. Slepetys, *J. Amer. Cer. Soc.*, 44, 1961, p. 493-499.

([3]) A. Durif et J. C. Joubert, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2471.

([4]) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.

([5]) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 88.

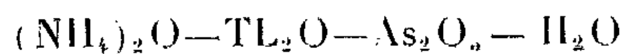
(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

FERROÉLECTRICITÉ. — *Un nouveau ferroélectrique : le monoarséniate double d'ammonium et de thallium ou « Atlas »* $(NH_4)_4Tl_3(H_2AsO_4)_7$. Note (*) de MM. **Lucien Le Donche** et **Serge Le Montagner**, présentée par M. Jean Lecomte.

Il est bien connu que les phosphates et arséniates alcalins diacides de potassium, rubidium et césium présentent, à basse température, une transition de phase du second ordre, au-dessous de laquelle ils sont ferroélectriques (1) tandis que ceux d'ammonium ne possèdent pas cette propriété. Cette propriété fut, depuis longtemps, attribuée à l'interaction des ions NH_4, qu'on sait d'ailleurs diminuer notablement par adjonction au réseau de faibles quantités de thallium (le thallium et l'ammonium ayant des rayons ioniques voisins), abaissant ainsi les températures de transition [(1), (2)].

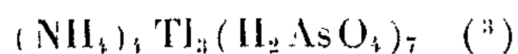
Nous avons pensé que s'il était possible d'obtenir un composé d'ammonium et de thallium, dont la structure reste voisine de celle des phosphates et arséniates alcalins, tout en diminuant cette interaction entre les ions ammonium, ce composé risquait de présenter les propriétés ferroélectriques normales pour sa série.

L'établissement du diagramme de solubilité :



$$(NH_4)_2O-Tl_2O-As_2O_5-H_2O$$

à 25°C a permis de montrer qu'il existe un composé défini



$$(NH_4)_4Tl_3(H_2AsO_4)_7 \quad (3)$$

que nous appellerons A. Tl. As. du nom de ses constituants. L'examen aux rayons X a donné un spectre Debye et Scherrer caractéristique, tandis que l'étude diélectrique du produit en poudre révèle une bande d'absorption à 118°K, température indépendante de la fréquence (4).

Le domaine d'existence de l'A. Tl. As., dans le diagramme de solubilité, étant très réduit et ce corps étant à solubilité non congruente, la fabrication de monocristaux s'est avérée assez délicate. Les spécimens obtenus par refroidissement sont en forme de fer de lance et les dimensions des lames atteignaient environ $7 \times 2,5 \times 1$ mm. Elles permettaient des mesures diélectriques et l'étude des cycles d'hystérésis.

1° Employant la méthode classique de Sawyer et Tower à 50 Hz, sous un champ appliqué de 20 kV/cm, nous avons obtenu des cycles d'hystérésis entre 150 et 110°K qui présentent une aire maximale vers 118°K (*fig.* 1). Leur disparition aux basses températures, analogue à celle constatée pour le phosphate diacide de potassium (5) semble également due à l'augmentation rapide du champ coercitif, comme nous avons pu le vérifier qualitativement. La polarisation spontanée maximale, déduite de

nos expériences, est de 0,3 μ Cb/cm² jusqu'à 118°K, et le champ coercitif d'environ 6 kV/cm pour cette même température.

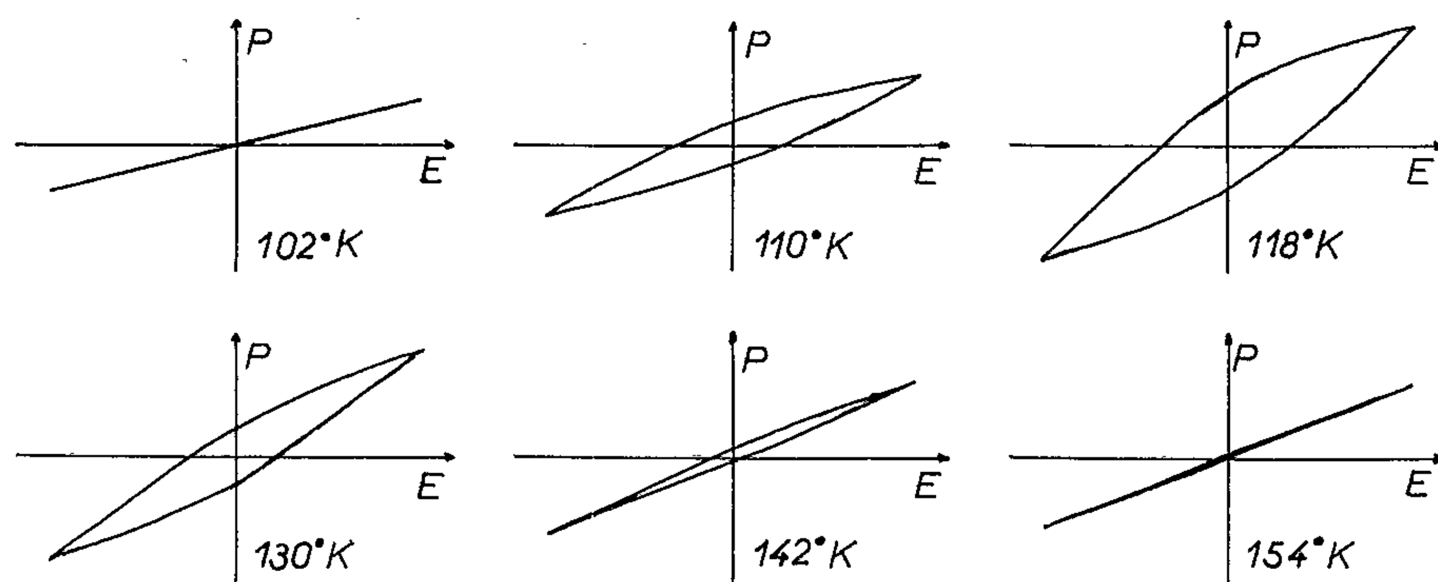


Fig. 1.

2° Les mesures de la constante diélectrique complexe ont été faites sur le monocristal et sur le produit en poudre à diverses fréquences entre 1 kHz et 1 MHz; aucune dispersion n'est décelable entre 80 et 250°K.

La transition ferroélectrique apparaît nettement sur la courbe de ε' (T) (*fig.* 2) relative au monocristal vers 150°K; l'absorption présente un

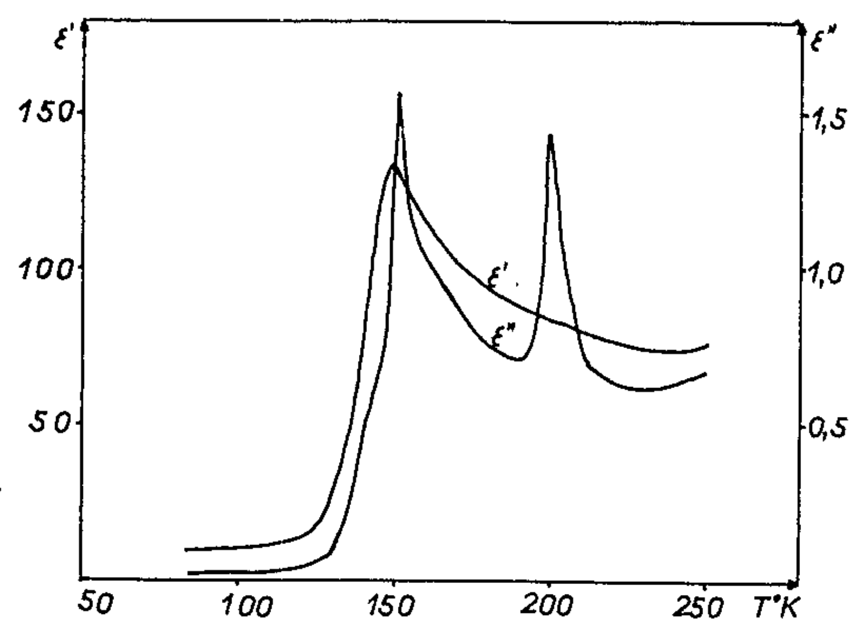


Fig. 2.

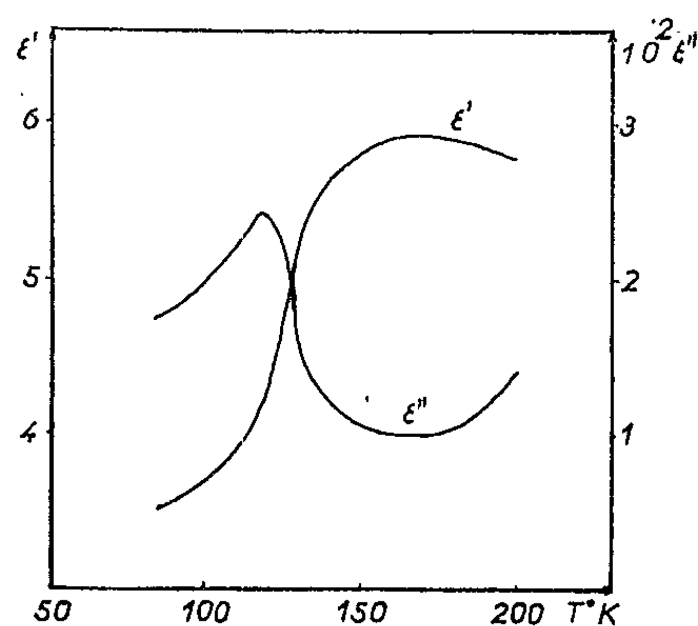


Fig. 3.

second pic vers 200°K, dont l'origine n'est pas encore connue, mais qui provient sans doute d'inclusions dans le cristal.

Le produit en poudre (*fig.* 3) présente un maximum de pertes à 118°K, conformément à ce qui avait été trouvé dans les premières expériences ([1]), et dont l'absence chez le monocristal est vraisemblablement due au faible champ de mesure (environ 50 V/cm).

Nous cherchons actuellement si les résultats obtenus peuvent être étendus à un éventuel phosphate d'ammonium et de thallium, pour lesquels certains résultats préliminaires favorables ont déjà été enregistrés ([6]).

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) S. Le Montagner, *Thèse*, *Paris*, 1957.
([2]) B. Matthias, H. Merz et P. Scherrer, *Helv. Phys. Acta*, 20, 1947, p. 274.
([3]) G. Grosvald, P. Hagenmuller et J. Le Bot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1655.
([4]) S. Le Montagner, J. Le Bot et M. Pasquet, *Arch. Sc. Genève*, 10, 1957, p. 18.
([5]) H. M. Barkla et D. M. Fynlayson, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 349.
([6]) J. C. Petit, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1956.

(*Laboratoire de Physique ferroélectricité,*
Faculté des sciences, Rennes.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calculs de la diffusion multiple des traces d'électrons dans les émulsions nucléaires, au moyen de la méthode du centre de gravité et de la méthode des sommes.* Note (*) de Mlle **Jeannine Fitan**, Mme **Denise Schune-Boisblé** et M. **Tsai-Chü**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Pour une même série de données de mesures, l'erreur statistique portant sur la valeur de pv, calculée par la méthode du centre de gravité et la méthode des sommes, peut être réduite de moitié environ par rapport à celle obtenue par la méthode habituelle.

Nous avons déjà effectué une détermination des valeurs pv, dans le cadre de la méthode habituelle, à partir de 5 000 données relatives à sept traces d'électrons [1], nous reprenons ici ce calcul par les méthodes du centre de gravité et des sommes. Celles-ci ont l'avantage de réduire le bruit de fond et d'augmenter la contribution de la diffusion multiple, elles permettent donc d'améliorer la précision des mesures. Une comparaison des divers résultats met en évidence l'intérêt de ces méthodes. Si d_i représente la différence seconde des flèches d'une sous-cellule s, on a

$$\overline{d_i^2} = c^2 s^3 + e^2, \tag{1}$$

où $cs^{3/2}$ désigne la flèche correspondant à la diffusion multiple, e celle du bruit de fond.

Soit D (m) la différence seconde des flèches dans la méthode du centre de gravité pour une cellule subdivisée en m sous-cellules (s), on a :

Méthode du centre de gravité [(2), (3)] :

$$\overline{\mathrm{D}(m)^2} = (33m^4 + 5m^2 + 2)\frac{c^2 s^3}{40m} + \frac{e^2}{m}; \tag{2}$$

Méthode des sommes du centre de gravité :

$$\overline{[\mathrm{D}_i(m) + \mathrm{D}_{i+1}(m)]^2} = (69m^4 + 5m^2 + 1)\frac{c^2 s^3}{30m} + \frac{2e^2}{3m}. \tag{3}$$

Nous limitons ce travail aux applications pour $m = 2$ et $m = 4$. Le bruit de fond, supposé constant quelle que soit la longueur de cellule, est éliminé entre les relations (1) et (2), (1) et (3) établies pour ces valeurs numériques de m. Nous en déduisons les formules suivantes présentées au tableau I.

Tableau I.

Formules pour le calcul de la flèche de la diffusion multiple $cs^{\frac{3}{2}}$, par les différentes méthodes.

C. G. $m = 2$ [4].	C. G. et sommes $m = 2$.	C. G. $m = 4$ [4].	C. G. et sommes $m = 4$.
$\dfrac{8\overline{\mathrm{D}(2)}^2 - 4\overline{d}^2}{51}$	$\dfrac{12\overline{\mathrm{D}_i(2) + \mathrm{D}_{i+1}(2)}^2 - 4\overline{d}^2}{221}$	$\dfrac{16\overline{\mathrm{D}(4)}^2 - 4\overline{d}^2}{849}$	$\dfrac{24\overline{\mathrm{D}_i(4) + \mathrm{D}_{i+1}(4)}^2 - 4\overline{d}^2}{3\,545}$

Le calcul de $p\varphi$ est effectué à partir de la relation

$$p\varphi = K\left(\frac{s}{100}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{\theta},$$

où

θ représente l'angle de diffusion multiple correspondant à la sous-cellule s;
K désigne la constante de diffusion multiple, donnée par les courbes de Voyvodic et Pickup [5], choisie sans coupure pour les longueurs correspondant à la sous-cellule s. En effet, rappelons que la moyenne des valeurs absolues des différences secondes a été calculée comme d'habitude pour chaque méthode, les différences secondes ayant une valeur supérieure à quatre fois la moyenne sont éliminées; or dans le calcul de D (2) et D (4) le nombre de grandes valeurs à éliminer se trouve toujours être très inférieur à celui intervenant dans le calcul de d, ce qui nous conduit à ce choix de K sans coupure.

Les résultats obtenus à partir des quatre relations du tableau I sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Résultats obtenus par la méthode du centre de gravité, par la méthode des sommes et par la méthode habituelle.

	Traces. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Longueur des cellules s (μ)	25	25	25	10	10	10	10
Nombre de cellules s	765	1 143	1 205	513	386	547	500
Pour $m = 2$: C. G. calcul $p\varphi$ (MeV)	186±20	152±10	114± 7	19,4±1,7	17,5±1,5	25,5±2,0	9,5±0,6
Pour $m = 2$: $\frac{\sqrt{2}D(2)}{e(s)}$	1,4	1,4	1,6	1,7	2,0	1,8	2,3
Pour $m = 2$: *C. G. sommes* calcul $p\varphi$ (MeV)	233±15	167± 8	162± 7	22,6±1,4	21,6±1,5	32,9±2,0	9,5±0,5
Pour $m = 4$: C. G. calcul $p\varphi$ (MeV)	253±18	173± 9	161± 8	23,9±1,8	22,3±2,0	32,7±2,4	9,2±0,7
Pour $m = 4$: $\frac{2D(4)}{e(s)}$	2,4	3,2	3,1	3,4	4,2	3,4	6,7
Pour $m = 4$: *C. G. sommes* $p\varphi$ (MeV)	258±16	173± 9	158± 8	24,9±1,8	24,4±2,1	31,2±2,2	9,1±0,7
Méthode habituelle : pour	$4s$ et $8s$	$4s$ et $8s$	$4s$ et $8s$	$2s$ et $4s$	$2s$ et $4s$	$2s$ et $4s$	s et $2s$
Méthode habituelle : calcul $p\varphi$ (MeV)	280±29	184±15	165±13	25,5±2,8	22,3±2,4	36,1±3,8	8,8±0,7

Les valeurs de $p\varphi$ calculées par ces nouvelles méthodes apparaissent, dans la limite des erreurs, en bon accord avec celles obtenues par la méthode habituelle. Il est alors important de remarquer qu'elles conduisent, pour six électrons, à une diminution d'environ 40 % sur l'erreur statistique.

L'étude de l'électron VII ne peut justifier cette estimation, la longueur de 10 μ choisie pour s est alors trop grande pour une valeur de $p\varphi$ égale à 9,5 MeV environ et les observations sont pratiquement irréalisables pour une plus petite longueur de cellule. Ceci soulève tout le problème, qui nous intéresse, du choix des méthodes en fonction des expériences.

Les valeurs $p\nu$ calculées par la méthode du centre de gravité deux sous-cellules, comme celles calculées par la méthode ordinaire (s, $2s$) apparaissent sous-estimées. Pour ces deux cas, précisément, le bruit de fond est affecté d'un coefficient relativement élevé et ne peut être considéré comme indépendant de la longueur de cellule. Une augmentation de 10 à 20 % de ce bruit de fond pour les cellules doubles permettrait de rétablir une valeur correcte de $p\nu$. Enfin avec quatre sous-cellules pour les méthodes du centre de gravité et des sommes, le bruit de fond est relativement peu important par rapport aux valeurs de $\overline{D(4)}$ et $\overline{D_i(4) + D_{i+1}(4)}$, sa variation en fonction de la longueur de cellule ne saurait donc faire intervenir une augmentation appréciable des valeurs $p\nu$.

Si nous établissons alors une comparaison : cinq traces (I, II, III, IV, VI) présentent des valeurs $p\nu$ inférieures à celles données par la méthode habituelle et deux traces (V, VII) des valeurs supérieures (tableau II). Les écarts sur les valeurs $p\nu$ calculées respectivement par les méthodes habituelles et du centre de gravité sont en moyenne de $(2{,}9 \pm 2{,}7)$ % de la valeur $p\nu$ obtenue par la méthode habituelle. Ce résultat nous paraît intéressant dans cette étude relative à 5 000 données car il nous amène à supposer K entaché d'une imprécision de $\pm 2{,}6$ %, et justifie notre choix des valeurs K adaptées à ces nouvelles méthodes.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) TSAI-CHÜ, J. FITAN et D. SCHUNE-BOISBLÉ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 396 et 649.
(2) B. DEPAUX et TSAI-CHÜ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2187.
(3) B. DEPAUX, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1962.
(4) TSAI-CHÜ et C. SIMONIN-HAUDECŒUR, *Nuovo Cimento*, 20, 1961, p. 1102.
(5) E. PICKUP et L. VOYVODIC, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 91.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, Paris.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Effets des impuretés de terre rare sur la résonance ferrimagnétique et la relaxation nucléaire dans le grenat de fer et d'yttrium.* Note (*) de Mme **Françoise Hartmann-Boutron**, présentée par M. Francis Perrin.

Des expériences récentes sur le grenat de fer et d'yttrium contenant des impuretés de terres rares [(1), (2), (3)] conduisent à penser que la largeur de raie en résonance ferrimagnétique et la relaxation nucléaire des noyaux ^{57}Fe à basse température sont liées aux propriétés de la susceptibilité *longitudinale* des ions de terre rare. Ceci est possible pour deux raisons : *a.* les moments magnétiques des ions de terre rare ne sont pas parallèles à ceux des ions fer; *b.* l'interaction d'échange terre rare-fer n'est pas nécessairement scalaire (1).

1. Formules générales. — Dans ce paragraphe, nous relions les caractéristiques de la résonance ferrimagnétique et de la relaxation des noyaux ^{57}Fe aux susceptibilités des ions de terre rare.

a. Notations. — On considère un échantillon sphérique et monocristallin de grenat uniformément aimanté dans un champ $\vec{H}_0$, à basse température ($T < 150^\circ K$). Pour simplifier, on assimile les N ions fers, de spins $\vec{S}_n$, à un réseau de Bravais ferromagnétique; de même les n ($\ll N$) ions de terre rare de spins $\vec{\mathcal{J}}_i$, sont supposés répartis au hasard sur un autre réseau de Bravais, chacun d'eux n'étant couplé par échange qu'à un seul ion fer. Ces ions seront rapportés respectivement aux axes OXYZ et $Oxyz$ tels que $OZ // \langle \vec{S}_n \rangle$ et $Oz // \langle \vec{\mathcal{J}}_i \rangle$. En présence d'un champ radiofréquence uniforme, il est commode de raisonner sur les densités d'aimantation correspondantes $\vec{M}$ et $\vec{m}_s$; dans ce cas, le couplage d'échange terre rare-fer

$$\mathcal{H} = \sum_{i\alpha a} B^{\alpha a} \mathcal{J}_i^{\alpha} S_i^{a}$$

peut se récrire

$$\mathcal{H} = -V \sum_{\alpha a} \lambda^{\alpha a} m_s^{\alpha} M^{a},$$

où $\alpha = x, y, z$; $a = X, Y, Z$; $V = nv$ est le volume de l'échantillon.

Enfin, nous désignerons par $\chi_\omega^{\beta\alpha}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) les différentes susceptibilités d'un ion de terre rare divisées par le volume v qui lui est associé.

b. Résonance ferromagnétique. — Une généralisation très simple du raisonnement de Dillon et Walker (3) conduit, pour le mode uniforme de l'aimantation des fers en présence des terres rares, au système d'équations couplées ($M^X, M^Y \propto \exp(-i\Omega t)$) :

$$0 = \left(i\Omega - \gamma_s M^Z \sum_{\alpha\beta} \chi_\omega^{\beta\alpha} \lambda^{Y\beta} \lambda^{X\alpha} \right) M^X + \left(\gamma_s H_{\text{eff}} - \gamma_s M^Z \sum_{\alpha\beta} \chi_\omega^{\beta\alpha} \lambda^{Y\beta} \lambda^{Y\alpha} \right) M^Y,$$

$$0 = \left(\gamma_s H_{\text{eff}} - \gamma_s M^Z \sum_{\alpha\beta} \chi_\omega^{\beta\alpha} \lambda^{X\beta} \lambda^{X\alpha} \right) M^X + \left(i\Omega - \gamma_s M^Z \sum_{\alpha\beta} \chi_\omega^{\beta\alpha} \lambda^{X\beta} \lambda^{Y\alpha} \right) M^Y.$$

Dans ces équations, H_{eff} est défini comme dans la référence (3) et, si Ω est valeur propre, $\omega = \mathrm{Re}\Omega$ est la pulsation de résonance ferromagnétique, $\Delta\omega = -2\,\mathrm{Im}\,\Omega$ est la largeur de raie correspondante.

c. Relaxation des noyaux ^{57}Fe. — Supposons que le $j^{\text{ième}}$ ion fer Fe^{3+} possède un spin nucléaire $\vec{I}_j$ couplé à son spin électronique par une interaction hyperfine

$$\mathcal{H} = A\vec{I}_j.\vec{S}_j \qquad (AS = \hbar\omega_n \ll \hbar\gamma_S H_0).$$

Les ions de terre rare ayant un temps de relaxation assez court, leurs moments magnétiques possèdent des composantes fluctuantes de faible amplitude, de pulsation ω_n. Ces fluctuations sont transmises aux spins nucléaires (5) par un mécanisme analogue à celui qui a été étudié par Suhl et Nakamura. On obtient ainsi une fréquence de relaxation longitudinale

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\omega_n^2}{16\,\pi\omega_{ex}^{\frac{3}{2}}\,\omega_0^{\frac{1}{2}}}\,\frac{n}{N}\sum_{\alpha,\beta=x,y,z}\frac{(B^{\alpha X}-iB^{\alpha Y})\,(B^{\beta X}+iB^{\beta Y})}{\hbar^4\gamma_{\mathcal{J}}^2}$$
$$\times\left[\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\overline{\delta\mathfrak{M}^{\beta}(0)\,\delta\mathfrak{M}^{\alpha}(-\tau)+\delta\mathfrak{M}^{\alpha}(-\tau)\,\delta\mathfrak{M}^{\alpha}(0)}\right)e^{i\omega_n\tau}\,d\tau\right].$$

Dans cette formule,

$$\omega_0 = \gamma_S\left(H_0 - \frac{4\pi}{3}M\right) \sim \gamma_S H_{eff},$$

ω_{ex} est associée aux interactions d'échange fer-fer, et $\delta\mathfrak{M}^{\alpha}$, $\delta\mathfrak{M}^{\beta}$ sont les fluctuations des composantes du moment $\vec{\mathfrak{M}} = \hbar\gamma_{\mathcal{J}}\vec{\mathcal{J}}$ d'un ion de terre rare. On peut relier ces fluctuations aux susceptibilités de l'ion, ce qui donne pour finir

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\omega_n^2}{8\,\pi\omega_{ex}^{\frac{3}{2}}\,\omega_0^{\frac{1}{2}}}\,\frac{n}{N}\,\frac{k_B T \nu}{\hbar^4\gamma_{\mathcal{J}}^2}\left\{\sum_{\alpha\beta}\left[(B^{\alpha X}B^{\beta X}+B^{\alpha Y}B^{\beta Y})\left(\frac{\chi''^{\beta\alpha}_{\omega_n}+\chi''^{\alpha\beta}_{\omega_n}}{2\omega_n}\right)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\,(B^{\alpha X}B^{\beta Y}-B^{\alpha Y}B^{\beta X})\left(\frac{\chi'^{\beta\alpha}_{\omega_n}-\chi'^{\alpha\beta}_{\omega_n}}{2\omega_n}\right)\right]\right\}.$$

2. Comparaison avec l'expérience. — Il nous faut maintenant calculer, de façon plus ou moins phénoménologique, les susceptibilités $\chi^{\beta\alpha}_{\omega}$ et comparer les résultats obtenus avec ceux que fournit l'expérience.

a. Un premier calcul fait par Kittel et al. (6) supposait l'échange terre rare-fer scalaire et négligeait les effets de l'anisotropie. Dans ce cas, on ne tient donc compte que des interactions entre composantes *transversales* de $\vec{S}_n$, $\vec{\mathcal{J}}_i$, $\vec{I}_j$. On obtient alors, *à condition* de supposer que les temps de relaxation τ de l'ion de terre rare sont *très courts* (10^{-12} s), des ordres de grandeur raisonnables, mais on prévoit que le maximum de $(\Delta\omega/\omega)$ devrait avoir lieu à une température fixe (quel que soit ω) et que $(\Delta\omega/\omega)/(1/T_1 T) = \mathrm{Cte}$, en contradiction avec l'expérience [(2), (7)] et avec les évaluations récentes de τ ($\tau \sim 10^{-10}$ s $\sim 1/\omega$).

b. Le modèle de la relaxation lente [(8), (9)] utilisé par Teale et Tweedale (1) dans le cas très simple, à deux niveaux, de l'ion Yb^{3+}, revient au contraire à tenir compte implicitement du couplage entre la composante *longitudinale* de $\vec{\mathcal{J}}_j$ et les composantes transversales de $\vec{S}_n$ et $\vec{I}_i$; en effet, pour que $\Delta\omega$ ou $1/T_1T$ soient non nuls, il faut que $\vec{\mathcal{J}}_j$ possède des composantes fluctuantes à ω ou ω_n : or $\mathcal{J}_j^x$, $\mathcal{J}_j^y$ n'auront de fluctuations à ces fréquences que si $1/\tau$ est de l'ordre de la distance entre les niveaux de l'ion, donc très grand, tandis que $\mathcal{J}_j^z$ qui est *statique* en l'absence de relaxation n'en aura, au contraire, que si $1/\tau \sim \omega$ ou ω_n, ce qui est précisément le cas en pratique. Le calcul thermodynamique de Clogston (9) peut alors être généralisé rigoureusement de la façon suivante : soient E_{g_0}, $|g_0\rangle$ les niveaux d'énergie et les fonctions d'ondes de l'ion de terre rare en l'absence de radiofréquence, $E_g(t)$, $|g(t)\rangle$ les quantités correspondantes obtenues dans l'approximation *adiabatique* ($\omega \ll |E_{g_0} - E_{g'_0}|/\hbar$) en présence de radiofréquence. Puisque $1/\tau \sim \omega \ll |E_{g_0} - E_{g'_0}|/\hbar$ on peut démontrer que l'ion est entièrement décrit par les *populations* $p_g(t)$ de ses niveaux $E_g(t)$, dont l'équation d'évolution est

$$\frac{dp_g}{dt} = \sum_{g'} \left[\frac{1}{\tau_{g'\to g}} (p_{g'} - p_{g'_\infty}) - \frac{1}{\tau_{g\to g'}} (p_g - p_{g_\infty}) \right],$$

avec

$$\frac{1}{\tau_{g'\to g}} \text{ et } \frac{1}{\tau_{g\to g'}} \simeq \text{Cte}, \qquad \left[\frac{\dfrac{1}{\tau_{g'\to g}}}{\dfrac{1}{\tau_{g\to g'}}} \right] \simeq \exp\left[\frac{E_{g'_0} - E_{g_0}}{k_B T} \right]$$

et

$$p_{g_\infty} = \frac{\exp\left[-\dfrac{E_g(t)}{k_B T} \right]}{\sum_{g'} \exp\left(\dfrac{-E_{g'}(t)}{k_B T} \right)}.$$

Les susceptibilités radiofréquence de l'ion peuvent alors se déduire des expressions

$$\langle \mathfrak{M}_\omega^\alpha \rangle = \sum_g [p_g(t) - p_{g_0}] \mathfrak{M}_{g_0 g_0}^\alpha - \sum_{g_0 \neq g'_0} p_{g_0} \left(\frac{\mathfrak{M}_{g_0 g'_0}^\alpha \mathfrak{M}_{g'_0 g_0}^\beta + \text{c. c.}}{E_{g_0} - E_{g'_0}} \right) H_\omega^\beta \cos(\omega t + \varphi^\beta)$$

qui montrent, en particulier, que si α et β ne sont pas tous deux égaux à z : $\chi_\omega'^{\alpha\beta} = \chi_0'^{\alpha\beta}$ et $\chi_\omega''^{\beta\alpha} = 0$. Par suite,

$$\omega = \pm \gamma_S \left[H_{\text{eff}} - \frac{1}{2} M^Z \sum_{\beta\alpha} \chi_\omega'^{\beta\alpha} (\lambda^{Y\beta}\lambda^{Y\alpha} + \lambda^{X\beta}\lambda^{X\alpha}) \right],$$

$$\frac{\Delta\omega}{2} = \frac{1}{2}\gamma_S M^Z \chi_\omega''^{zz} ((\lambda^{Yz})^2 + (\lambda^{Xz})^2) = \frac{1}{2} S \frac{n}{N} \frac{1}{\hbar^3 \gamma_S^2} \rho \chi_\omega''^{zz} ((B^{Yz})^2 + (B^{Xz})^2),$$

$$\frac{1}{T_1 T} = \frac{\omega_n^2}{8\pi\omega_{ex}^{\frac{3}{2}} \omega_0^{\frac{1}{2}}} \frac{k_B}{\hbar\omega_n} \frac{n}{N} \frac{1}{\hbar^3 \gamma_S^2} \rho \chi_{\omega_n}''^{zz} ((B^{Yz})^2 + (B^{Xz})^2).$$

Dans le cas simple d'un système à deux niveaux (Yb^{3+}) la relaxation de l'ion est caractérisée par un temps de relaxation unique τ et l'on vérifie, en accord avec Clogston, que ω est de la forme $C + C' [(\omega\tau)^2/(1 + (\omega\tau)^2)]$ et que $(\Delta\omega/\omega) \prec \tau/(1 + (\omega\tau)^2)$.

On trouve également que $(1/T_1T) \prec \tau/(1 + (\omega_n\tau)^2)$. Donc la température du maximum de $\Delta\omega$ dépend de ω puisque $(1/\tau)_{\max \Delta\omega} = \omega$, celle du maximum de $1/T_1T$ est plus basse que la précédente puisque $(1/\tau)_{\max 1/T_1T} = \omega_n$, enfin

$$\frac{\frac{\Delta\omega}{\omega}}{\frac{1}{T_1T}} \prec \frac{1 + (\omega_n\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \neq \text{Cte}$$

En réalité, les impuretés de terres rares ont généralement plus de deux niveaux; de plus, elles peuvent occuper dans la maille du grenat six sites différents. On prévoit néanmoins que les résultats précédents doivent rester qualitativement valables, *en accord avec l'expérience* qui a également permis de mettre en évidence les anisotropies (dues aux variations des $\chi_{\omega}^{\beta\alpha}$) de $H_{0\,\text{rés}}$, $\Delta\omega$ et $1/T_1T$ lorsqu'on modifie l'orientation de $\vec{H}_0$.

Il reste à vérifier que B^{xz} et B^{yz} sont bien différents de zéro; il en est ainsi pour deux raisons : d'une part, les moments des terres rares soumis à de très forts champs d'anisotropie ne sont pas colinéaires à ceux des fers ([10]); d'autre part, l'échange terre rare-fer n'est pas nécessairement scalaire ([11]).

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) R. W. TEALE et K. TWEEDALE, *Physics Letters*, 1, 1962, p. 298.
([2]) J. F. DILLON Jr, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 1495.
([3]) J. F. DILLON et L. R. WALKER, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 1401.

([4]) Cette étude dont certains résultats ont également été obtenus indépendamment par J. H. Van Vleck et R. Orbach (article à paraître) sera publié sous une forme beaucoup plus détaillée dans *Physique de la matière condensée.*

([5]) P. G. DE GENNES et F. HARTMANN-BOUTRON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2922.
([6]) P. G. DE GENNES, C. KITTEL et A. M. PORTIS, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 323.
([7]) C. ROBERT et J. M. WINTER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2925.
([8]) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 339; 13, 1952, p. 249.
([9]) A. M. CLOGSTON, *Bell Syst. Techn. J.*, 34, 1955, p. 739.
([10]) A. HERPIN, W. C. KOEHLER et P. MÉRIEL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1359.
([11]) K. A. WICKERSHEIM et R. L. WHITE, *Phys. Rev. Letters*, 8, 1962, p. 483.

(*Service de Physique du Solide et de Résonance magnétique, C. E. N., Saclay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la conductivité électrique superficielle des catalyseurs.* Note (*) de M. **Roland Sibut-Pinote**, présentée par M. Georges Champetier.

Lorsque dans un système à plusieurs phases une seule d'entre elles est conductrice, l'étude de la dispersion diélectrique due à la polarisation interfaciale permet de déterminer les variations de la conductivité de cette phase, indépendamment de toute connaissance sur la géométrie du système. Cette méthode est particulièrement indiquée pour étudier la conductivité superficielle de certaines classes de catalyseurs.

La conductivité électrique superficielle des catalyseurs est une donnée importante pour l'étude des phénomènes catalytiques; l'adsorption chimique peut en effet modifier les propriétés électriques superficielles, soit (comme le montrent les théories récentes de la catalyse hétérogène) en influant sur la densité des porteurs de charge au voisinage de la surface, soit par création d'une conductivité ionique superficielle ([1]).

Différents auteurs ont utilisé l'absorption diélectrique du type Maxwell-Wagner (due à l'hétérogénéité de la substance) pour étudier des catalyseurs, des adsorbants [([1]), ([2])], ou d'autres échantillons possédant des propriétés superficielles particulières ([3]). Dans tous ces travaux, les résultats expérimentaux ont été interprétés à partir d'hypothèses sur la géométrie de l'adsorbant. Nous allons montrer que, dans certains cas, les variations de la conductivité électrique superficielle en fonction de l'adsorption peuvent être obtenues sans hypothèses sur la forme de l'échantillon étudié.

Du point de vue diélectrique, nous pouvons considérer un catalyseur comme un système à trois phases : une phase gazeuse dont la constante diélectrique est voisine de l'unité, une phase superficielle dont la constante diélectrique ε_s et la conductivité σ_s sont variables en fonction de l'adsorption, et enfin, l'intérieur des particules de catalyseur dont les caractéristiques ε_i et σ_i sont constantes (le cas où l'adsorption donne lieu à une conductivité superficielle ionique sera examiné plus loin).

Si un tel système est étudié dans un champ électrique sinusoïdal de pulsation, ω les phases superficielles et internes ont pour constantes diélectriques complexes respectivement

$$\varepsilon_s^\star = \varepsilon_s - \frac{4\pi j \sigma_s}{\omega} \quad \text{et} \quad \varepsilon_i^\star = \varepsilon_i - \frac{4\pi j \sigma_i}{\omega},$$

les conditions aux limites sont fournies par la continuité du potentiel et de la composante normale du vecteur complexe d'induction électrique. La constante diélectrique apparente de l'ensemble $\varepsilon^\star = \varepsilon - 4\pi j\sigma/\omega$ est une fonction des constantes diélectriques $\varepsilon_s^\star$ et $\varepsilon_i^\star$ des phases constituantes et de leurs concentrations en volume δ_s et δ_i : $\varepsilon^\star = F(\varepsilon_s^\star, \varepsilon_i^\star, \delta_s, \delta_i)$. La forme de cette fonction dépend de la géométrie du système étudié et sa signification physique indique qu'elle peut être considérée comme analytique.

Dans le cas particulier où σ_i est négligeable et lorsque le processus étudié a lieu sans variation des densités δ (ce cas correspond par exemple à l'étude de catalyseurs où la phase active, métal ou semi-conducteur, est dispersée sur un support isolant) l'interprétation des mesures diélectriques est particulièrement simple : La fonction F ne dépend plus que d'une seule variable complexe, et si l'on fait une représentation vectorielle de la fonction et de la variable respectivement (ε, $4\pi\sigma/\omega$) et (ε_s, $4\pi\sigma_s/\omega$) la fonction F est une transformation conforme du plan des ε_s^* dans le plan des ε^* et les variations de σ_s en fonction de l'adsorption sont déterminées de la manière suivante : pour un état donné du système, les variations de ε_s^* lorsque ω varie sont représentées (*fig.* 1) par une droite telle

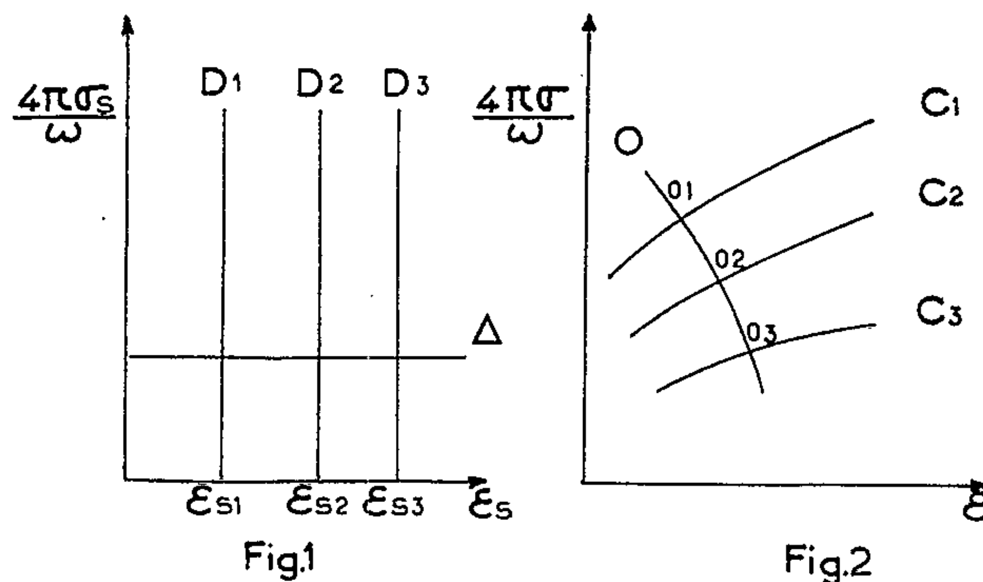


Fig.1 Fig.2

que D_1, parallèle à l'axe des ordonnées et d'abscisse ε_{s1}. La courbe transformée de D_1 dans le plan des ε^* est une courbe C_1 (*fig.* 2) qui n'est autre que le diagramme classique de Cole et Cole pour le diélectrique. Différents états du système, correspondant à différents volumes adsorbés, seront représentés dans le plan des ε_s^* par le réseau de droites D_1, D_2, D_3, ... (d'abscisses correspondant aux différentes valeurs de ε_s) et dans le plan des ε^* par les diagrammes de Cole et Cole : C_1, C_2, C_3, ... qui sont les transformées des droites D_1, D_2, D_3. Si l'on trace une courbe O orthogonale aux courbes C, cette courbe sera, d'après les propriétés de la transformation conforme, la transformée d'une droite Δ (du plan des ε_s^*) parallèle à l'axe des abscisses. Par conséquent, le long d'une courbe telle que O, le rapport σ_s/ω garde une valeur constante, et en particulier, on peut écrire pour tous les points tels que O_1, O_2, O_3, intersections de la courbe O avec les courbes C, et correspondant aux pulsations ω_{O_1}, ω_{O_2}, ω_{O_3}, ... la relation suivante :

$$\frac{\sigma_{s1}}{\omega_{O_1}}=\frac{\sigma_{s2}}{\omega_{O_2}}=\frac{\sigma_{s3}}{\omega_{O_3}}, \quad \ldots,$$

d'où l'on peut déduire les variations de σ_s en fonction des volumes adsorbés. Lorsque le processus étudié a lieu sans variations de ε_s, le diagramme de Cole et Cole est indépendant du volume adsorbé, et la constante diélectrique apparente ε^* dépend uniquement de σ_s/ω.

Le cas où l'adsorption donne lieu à une conductivité superficielle due à la mobilité de molécules adsorbées sous forme d'ions a été étudié par J. Barriol, C. Canales-Cabrera et A. Robert pour interpréter l'adsorption d'ammoniac sur un gel de silice. Dans un tel cas, la phase superficielle est pratiquement bidimensionnelle et n'intervient que par sa conductivité. Ces auteurs ont montré, en admettant que l'adsorbant était constitué par un agrégat de sphères isolantes, que la constante diélectrique apparente du système dépendait de la conductivité superficielle et de la pulsation uniquement par le rapport σ_s/ω, d'où l'on déduit les variations de conductivité superficielle en fonction du volume adsorbé. Nous pouvons montrer, à l'aide des remarques suivantes, que ce résultat peut être généralisé et qu'il est indépendant de la géométrie de l'échantillon : l'existence d'une conductivité superficielle intervient dans le comportement électrique de l'échantillon, d'une part par l'influence de la densité de charge superficielle λ sur les conditions aux limites et sur le champ interne, d'autre part par l'existence d'un courant superficiel de conduction. Si l'on désigne par $\vec{E}_t$ la composante tangentielle du champ à la surface, on a

$$-\frac{\partial\lambda}{\partial t} = \sigma_s \operatorname{div} \vec{E}_t,$$

d'où l'on tire

$$\lambda = j\frac{\sigma_s}{\omega} \operatorname{div} \vec{E}_t,$$

puisque le système ne dépend du temps que par un facteur $\exp j\,\omega t$. De même, en appelant $\vec{E}'_t$ la projection de $\vec{E}_t$ suivant la direction du champ appliqué $\vec{E}_0$, la contribution de la conduction à la constante diélectrique apparente $\sigma_s [E'_t/(\partial E_0/\partial t)]$ est égale à $-j[(\sigma_s E'_t)/(\omega E_0)]$. La conductivité superficielle et la pulsation interviennent bien uniquement par le terme σ_s/ω. Ce résultat n'est valable que dans le cas où l'adsorbant est un isolant. S'il possède lui-même une conductivité non négligeable, la densité superficielle λ ne dépend plus uniquement de la conductivité superficielle, et le raisonnement précédent n'est plus possible.

En résumé, les variations de conductivité superficielle d'un catalyseur, en fonction de l'adsorption (ou de tout autre processus modifiant cette conductivité), peuvent être déduites des mesures diélectriques, sans hypothèses géométriques sur la forme de l'adsorbant lorsque la conductivité superficielle est très supérieure à la conductivité massique.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) J. Barriol, C. Canales-Cabrera et A. Robert, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 154.
(2) W. Heukelom et L. Van Reijen, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 632.
(3) C. G. Koops, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 121.

(*I.R.C.H.A., Laboratoire de Catalyse, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation microscopique à chaud de la déformation du béryllium dans la zone de fragilité.* Note (*) de MM. **Pierre Pointu**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'observation micrographique à chaud du béryllium en cours de traction met en évidence divers modes de déformation. Elle révèle, aux joints des grains, au-dessus de 500°, une phase liquide qui provoque leur décohésion générale. Celle-ci peut être évitée par traitement thermique pour un rapport convenable des teneurs en fer et aluminium.

A l'aide d'un appareil que nous avons spécialement construit à cet effet, nous avons pu examiner au microscope, en contraste interférentiel, la surface d'une éprouvette plate de béryllium au cours d'une déformation par traction, à une température quelconque comprise entre l'ambiante et 1000°. Deux nuances A et B de métal coulé, puis filé ont fait l'objet d'une attention particulière. Elles se différencient essentiellement par leurs teneurs relatives en aluminium et en fer.

$$\text{Métal A : } \quad Al = 1\,000.10^{-6}, \quad Fe = 280, \quad Si = 200 \quad \left(\frac{Al}{Fe} = 3,5\right);$$

$$\text{» B : } \quad Al = 120.10^{-6}, \quad Fe = 180, \quad Si = 28 \quad \left(\frac{Al}{Fe} = 0,67\right).$$

A l'état brut, on observe au-dessus de 500°, une phase liquide qui « jaillit » littéralement aux joints des grains dès l'application de l'effort. Elle peut occasionnellement apparaître à l'intérieur même des grains, spécialement au-dessus de 650°. Cette phase est en plus grande quantité dans le métal A que dans le métal B. Elle peut être vue, à fort grossissement, après refroidissement, sur le bord des joints de grain qui étaient en compression pendant l'essai. On observe ainsi que, dès 450°, des nodules apparaissent en relief après application de l'effort et avant même toute déformation visible. Nos mesures d'analyse thermique différentielle indiqueraient par ailleurs une température de fusion de cette phase voisine de 440°.

Au-dessus de 600°, cette phase liquide provoque une décohésion générale des joints de grain, sans déformation sensible des grains eux-mêmes. A 500°, une certaine déformation intragranulaire est possible avant rupture par décohésion des joints.

Un traitement thermique de 110 h à 650° fait apparaître le précipité c. f. c. de paramètre $a = 6,07$ Å, déjà décrit par ailleurs [(1), (2), (3)]. On constate qu'alors le métal A présente toujours une phase liquide aux joints de grain à 600°, mais en plus faible quantité que dans l'état non précipité. La rupture à 600° est encore due à la décohésion des joints; elle se produit en même temps qu'une faible déformation intragranulaire. Le métal B, par contre, ne présente plus de phase liquide et peut supporter une déformation intragranulaire très importante avant cassure fibreuse ductile.

Comme le précipité cubique fait intervenir le fer de la matrice et l'aluminium des joints de grain ([4]), on peut penser que ce dernier intervient dans la phase liquide. Après traitement thermique, l'aluminium est entièrement combiné (métal B) ou non (métal A) selon les proportions





Fig. *a*. Fig. *b*.

(*a*) Phase liquide apparaissant au chauffage dans les joints des grains, 600° (G × 800).
(*b*) Phase liquide solidifiée après refroidissement (G × 2 200).





Fig. *c*. Fig. *d*.

(*c*) Métal brut. Déformation à 500° (G × 800).
(*d*) Métal recuit 650°, 110 h. Déformation à 600° à (G × 800).

relatives de fer et d'aluminium. Nos résultats et ceux d'autres auteurs amènent à penser que le traitement thermique de précipitation ne provoque une forte amélioration de la ductilité à 600° que si le rapport Al/Fe est inférieur à une valeur de l'ordre de 0,8 à 1 . (en poids).

Outre l'apparition de cette phase liquide, nous avons pu constater que le métal brut présente à 500° des bandes de glissement fortes et espacées tandis que le métal précipité, à la même température, montre de nombreuses lignes fines et mal individualisées.

On observe, de plus, une importance croissante des pliages (Kinks) avec la température. Ils constituent l'essentiel de la déformation en surface au-dessus de 650°. Ces pliages sont beaucoup plus nombreux et mobiles dans le métal précipité que dans le métal brut. La mobilité des pliages à 500° dans le métal précipité est comparable à celle qu'ils ont dans le métal brut à 650°. Ceci est probablement dû à la diminution de la teneur en fer du grain lui-même. La légère chute de ductilité observée autour de 500°, avec des alliages ayant un faible rapport Al/Fe, pourrait être due à cette réduction de la mobilité par le fer.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) P. POINTU, L. ESPAGNO, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2365.

(2) A. MOORE, *J. Mat. Nucl.*, 3, 1961, p. 113.

(3) H. P. ROOKSBY, *J. Mat. Nucl.*, 7, 1962, p. 205-211.

(4) Y. ADDA, N. AZAM, G. DONZE, J. MALLEN, F. MAURICE et M. WEISZ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1052.

(*Centre de Recherches de Physique des métaux, de l'École Centrale des Arts et Manufactures, Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évolution de la microstructure d'un dépôt électrolytique de chrome au recuit entre* 500 *et* 1000°C. Note (*) de M. **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'abaissement de la dureté du chrome électrolytique au cours du recuit est un fait bien connu qu'on a cherché à rattacher à des transformations d'ordre structural. Effectivement, l'apparition de grains nettement différenciés a été observée vers 600-700°C, mais aux températures plus basses, et bien que la dureté accuse déjà une chute notable, les preuves micrographiques d'une évolution de la structure restent très discutables ([1]).

Les avantages des procédés de préparation et d'observation employés dans l'étude métallographique de trois dépôts de chrome ([2]) nous ont incité à suivre sur l'un deux (dépôt n° 1), à l'aide des mêmes moyens, les modifications de la microstructure après recuit dans l'hydrogène aux températures de 500, 600 et 1000°C. Dans chaque cas la microdureté était mesurée sous charge de 13 et 40 g.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit.

Recuit de 5 h *à* 500°C. — Les domaines macroscopiques restent distincts, mais leur sous-structure montre une très nette évolution. Tout en conservant le faciès fibreux les éléments quasi submicroscopiques acquièrent des contours mieux définis et certains d'entre eux se développent comme des germes de recristallisation au sein d'une matrice écrouie en voie de restauration (*fig.* 1 et 2). La valeur moyenne de la microdureté qui était initialement de 1000 kg/mm² n'est plus que de 600 kg/mm².

Recuit de 6 h *à* 600°C. — Des grains à contours irréguliers mais assez rectilignes, de taille comprise entre 20 et 100 μ^2, apparaissent en grand nombre.

L'hérédité de fibres est cependant encore manifeste; elle se traduit par les deux caractères suivants.

D'une part, la majorité des grains conservent l'orientation des éléments fibreux d'origine, ce qui permet de reconnaître encore les domaines macroscopiques.

D'autre part, les forts grossissements révèlent d'assez nombreuses plages, parfois localisées autour des fissures, ayant conservé une structure fine comparable à celle de l'état recuit à 500° (*fig.* 3).

Les mesures de microdureté présentent une dispersion anormalement élevée. Or les plus faibles valeurs (250 à 300 kg/mm²) correspondent aux régions à grains bien formés, alors que les plus fortes, pouvant atteindre 550 kg/mm², se rencontrent systématiquement sur les plages à cristallisation imparfaite.

Recuit à 1000°C. — Pour les deux durées de recuit considérées, soit 3 h 30 mn et 16 h, la différence essentielle par rapport à l'état de la cristalli-

sation au stade précédent est l'absence totale des plages à évolution retardée.

Les dimensions moyennes des grains dépassent peu celles des plus volumineux formés à 600°C. Dans le cas du traitement de 3 h 30 mn certains de ces grains ont une forme polygonale assez régulière, alors que d'autres possèdent des contours tourmentés. En outre, un net parallélisme entre nombre de contours rectilignes ou sinueux prouve la persistance de l'hérédité de fibres.

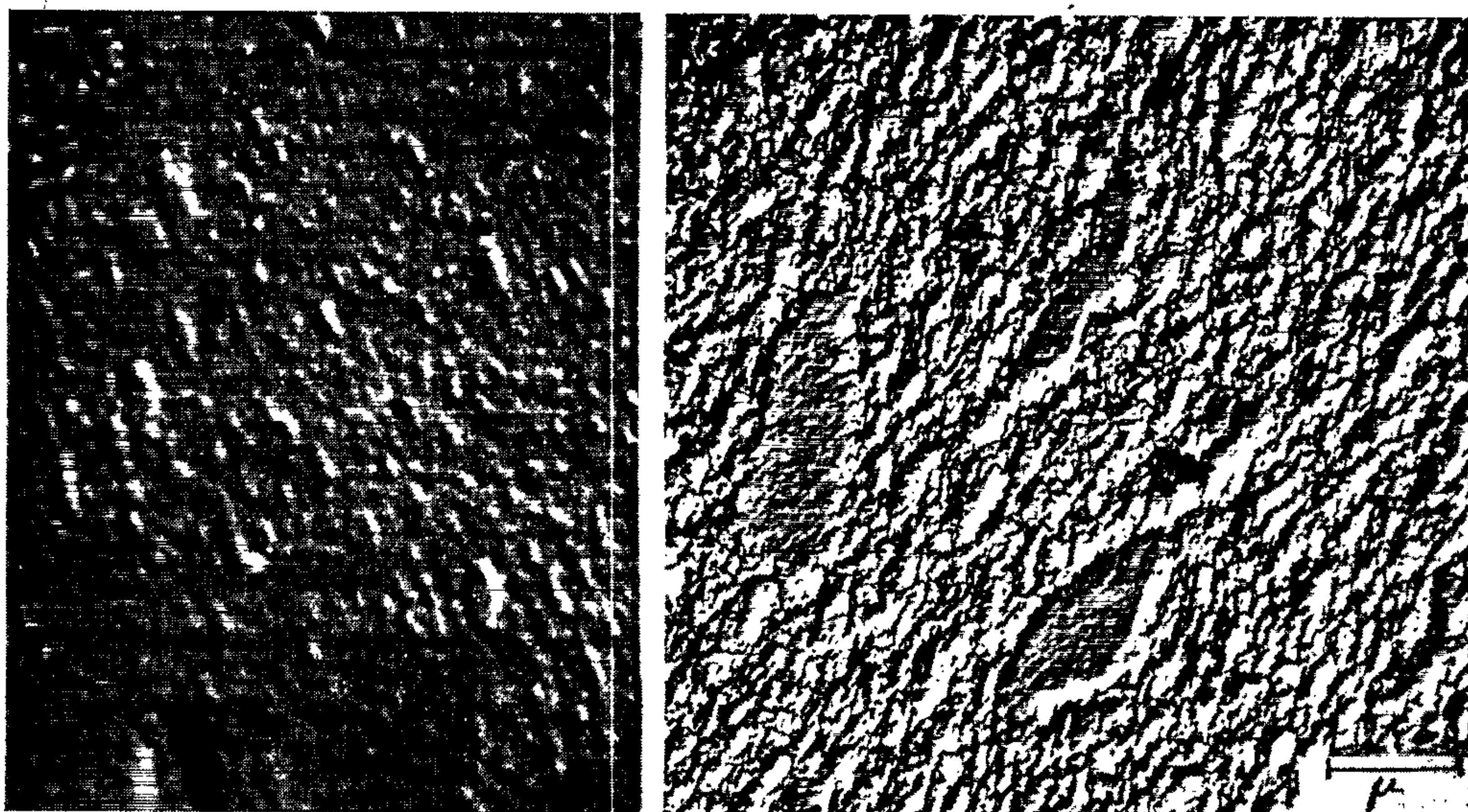


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Recuit 5 h à 500°C. Attaque anodique. Photographie en contraste interférentiel montrant l'intérieur d'un domaine macroscopique (G × 2 500).

Fig. 2. — Recuit 5 h à 500°C. Attaque HCl alcoolique. Micrographie électronique. La flèche en haut repère la frontière de deux domaines macroscopiques (G × 12 000).

Au bout de 16 h tous les grains tendent à prendre une forme équiaxiale, mais un effet d'orientation géométrique préférentielle est encore discernable.

D'autres aspects de la structure, spécifiques du recuit à 1000°C, traduisent des phénomènes liés à la présence d'impuretés non métalliques dans le dépôt.

Ainsi que divers auteurs l'ont signalé ([1]) les filaments ou bâtonnets qui représentent les fissures perdent leur continuité et font place à des alignements et amas de petits éléments. Ceux-ci ne sont pas des porosités mais des inclusions constituées par les produits de déshydratation, et, éventuellement, de décomposition thermique, des hydroxydes de chrome dont la présence à l'intérieur des fissures est connue ([3]).

Les micrographies photoniques et électroniques montrent la séparation de microinclusions et de précipités indépendante des fissures. Il s'agit très vraisemblablement d'oxydes provenant des composés basiques fixés sur les cristallites élémentaires ([2]). De plus, nous avons observé quelques aiguilles, certaines de dimensions submicroscopiques, attribuables au nitrure de chrome car les dépôts électrolytiques de chrome contiennent toujours de petites proportions d'azote ([4]).





Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Recuit 6 h à 600°C. Attaque anodique. Micrographie électronique. *A gauche*, portion d'un gros grain; *à droite*, plage à cristallisation retardée (G × 12 000).

Fig. 4. — Recuit 16 h à 1 000°C. Attaque anodique. Micrographie électronique montrant des inclusions à faciès nettement cristallin.

La comparaison des aspects correspondant aux deux durées du recuit à 1000°C prouve que ces hétérogénéités de nature chimique subissent un phénomène de coalescence qui implique une mise en solution partielle. Ainsi la très fine granulation dans la matrice polie du spécimen recuit 3 h 30 mn n'est plus visible, même après attaque, sur le spécimen recuit 16 h où apparaissent des rassemblements de précipités bien résolus, orientés ou alignés en réseau.

Il n'est pas exclu que l'extrême dispersion des précipités intervienne dans le processus de cristallisation, ce qui expliquerait les irrégularités de forme des grains spécifiques du recuit de 3 h 30 mn.

Les micrographies électroniques de l'échantillon traité à 600°C donnent d'ailleurs l'impression que déjà à cette température la matrice doit être le siège d'un trouble d'homogénéité (*fig.* 3).

L'accroissement de la durée du recuit à 1000°C favorise également la croissance des inclusions qui prennent un faciès nettement cristallin (*fig.* 4). Certaines se localisent sur les frontières des grains, alors que d'autres sont intragranulaires.

Les valeurs moyennes de la microdureté se placent autour de 200 kg/mm², c'est-à-dire un peu inférieures à celles observées sur les zones bien cristallisées du dépôt recuit à 600°C.

En résumé, l'évolution au recuit de la structure du chrome électrolytique présente de remarquables analogies avec la recristallisation d'un métal très fortement écroui. L'orientation spatiale préférentielle des éléments fibreux originels définit les caractéristiques micrographiques des phénomènes de germination et de croissance des grains. La diminution de dureté est incontestablement associée à la perfection et à la taille des nouveaux cristaux. Toutefois, l'élimination des tensions résiduelles pourrait prendre une certaine part à l'adoucissement considérable noté à 500°C. En revanche, les précipités et inclusions résultant de l'évolution thermique des composés oxydés et azotés inclus dans le dépôt ne doivent pas intervenir.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) C. A. Snavely et C. L. Faust, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 99; C. P. Brittain et G. C. Smith, *J. Inst. Metals*, 89, 1960-1961, p. 407.

(2) P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4209.

(3) J. B. Cohen, *Trans. Electrochem. Soc.*, 86, 1944, p. 441.

(4) N. Ryan et E. J. Lumbey, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 388.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'observation de dislocations créées dans le zirconium lors du changement de phase* $\beta \rightarrow \alpha$. Note (*) de Mlle **Jacqueline Devaud** et MM. **Jean Pollard** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre par microscopie optique et électronique que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ du zirconium, au cours du refroidissement s'accompagne de la formation de dislocations qui tendent à se grouper en parois de polygonisation lorsque la vitesse de refroidissement est suffisamment faible.

Le zirconium présente une transformation allotropique vers 862°C, température à laquelle la forme α hexagonale compacte, stable aux basses températures se transforme en la forme β cubique centrée. On admet généralement que cette transformation s'effectue selon un processus martensitique [(1), (2), (3)] c'est-à-dire selon un mécanisme cristallographique du type cisaillement.

Il a été montré, par ailleurs, que les diagrammes de Lauë obtenus sur les orientations α provenant de la transformation d'un même grain β présentaient un astérisme marqué témoignant d'une certaine désorientation au sein de ces cristaux α (4). L'observation en lumière polarisée au microscope optique confirme également cette subdivision en groupes de sous-grains d'orientations légèrement différentes, comme en témoigne, à titre d'exemple la micrographie de la figure 1.



Fig. 1. — Micrographie optique en lumière polarisée (G × 120).

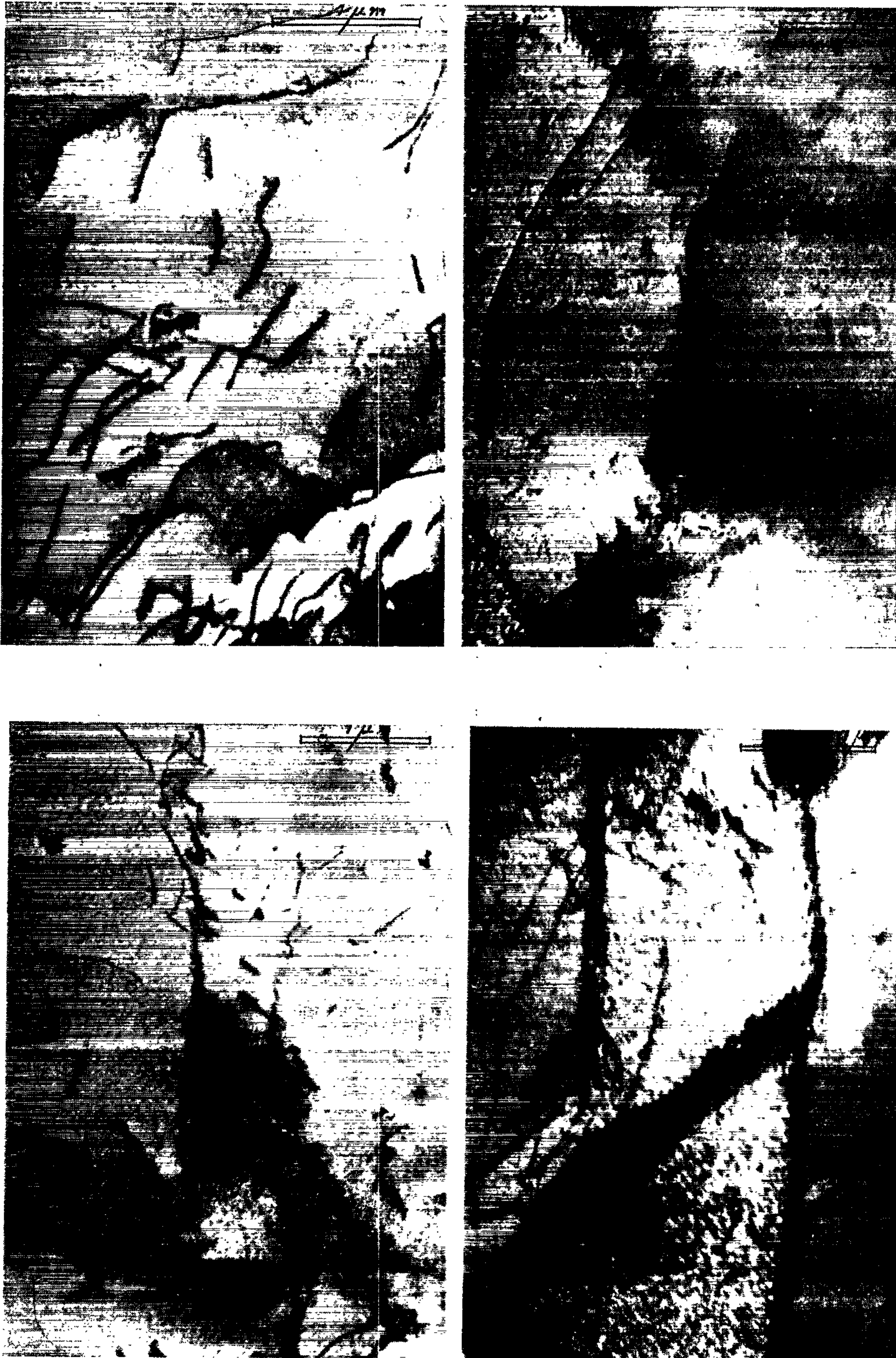


Fig. 2, 3, 4 et 5. — Micrographies électroniques en transmission de lames minces de zirconium (G × 20 000 à 25 000).

La technique d'observation en transmission de lames minces de zirconium au microscope électronique nous a permis d'acquérir des éléments nouveaux concernant l'origine de ce phénomène. Des plaquettes de zirconium Van Arkel [5] (de 0,2 mm d'épaisseur) recristallisées, ont été chauffées sous vide par induction en phase β (vers 900°C), puis refroidies rapidement par coupure de la haute fréquence. L'observation au microscope électronique de ces plaquettes convenablement amincies électrolytiquement, met en évidence la présence de dislocations qui se trouvent soit distribuées au hasard (*fig.* 2), soit arrangées d'une manière plus ou moins prononcée en parois (*fig.* 5).

L'origine de ces dislocations doit être recherchée dans le mécanisme même du changement de phase. Le cisaillement d'atomes qui intervient dans la transformation du zirconium met obligatoirement en jeu la création et le déplacement de dislocations. En outre, la formation des plaquettes de phase α au cours de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ entraîne dans les deux phases en présence la création de contraintes dont le relâchement fait intervenir également la formation et le mouvement de dislocations.

Les dislocations demeurant après retour en phase α tendent à se grouper pour adopter une configuration plus stable, énergétiquement plus favorable (polygonisation), dans la mesure où la vitesse de refroidissement n'est pas trop grande afin de permettre à ce phénomène de redistribution de se réaliser.

Selon les plages observées, la vitesse de refroidissement a été différente et l'on peut suivre dans l'ordre des figures 2, 3, 4 et 5 la réorganisation en réseaux de dislocations toutes parallèles et de même nature. Ces réseaux limitent des sous-grains — contenant d'ailleurs encore quelques dislocations isolées — et qui présentent de légères désorientations entre eux, comme en témoignent les différences de contraste sur les micrographies électroniques.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) W. G. BURGERS, *Metall Wirtschaft*, 13, 1934, p. 785; *Physica*, 1, 1934, p. 561.

(2) BURGERS et VAN AMSTEL, *Physica*, 5, 1938, p. 305.

(3) J. P. LANGERON et P. LEHR, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1734; *Mém. scient. Rev. Met.*, 56, 1959, p. 307.

(4) J. P. LANGERON et P. LEHR, *Mém. scient. Rev. Met.*, 55, 1958, p. 901.

(5) Impuretés principales (concentrations en poids $\times 10^6$) : Hf = 75; Fe = 12; Al = 5; Cr = 1,25; O = 50; N = 12; H = 8. Autres impuretés en teneurs notablement inférieures à 10^{-6}.

(*C. E. C. M., Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Fragilisation du niobium par l'hydrogène, à la température ambiante : influence de l'oxygène en solution solide et de la vitesse de déformation.* Note (*) de MM. **Auguste Clauss** et **Roger Kieger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Comme le tantale, le niobium en présence d'hydrogène peut manifester une fragilité anormale dès la température ordinaire. Les auteurs étudient dans ce travail le rôle de l'oxygène et montrent que l'allongement à la rupture dépend de la vitesse de déformation.

La fragilité du tantale en atmosphère d'hydrogène, à température ambiante, est liée à la présence de faibles quantités d'oxygène ou d'azote en solution solide et dépend de la vitesse de déformation ([1]). Une étude générale des modalités d'apparition de ce phénomène nous conduit à envisager l'influence possible d'autres éléments dissous et à rechercher d'autres métaux susceptibles de manifester cette anomalie. Nous donnons ici les premiers résultats concernant le niobium, métal appartenant au même sous-groupe que le tantale et possédant des propriétés physico-chimiques extrêmement voisines.

Des essais de traction ont été effectués sur des fils de niobium de 0,30 mm de diamètre. Leur analyse chimique donne, pour les impuretés métalloïdiques, les teneurs suivantes : oxygène, < 0,07 % at. et azote, < 0,04 % at. La mise en solution solide de l'oxygène, vérifiée par mesure du frottement interne (pic de Snoek, tg δ) et par analyse aux rayons X, est obtenue par chauffage à 750°C pendant 40 mn sous une pression partielle d'oxygène de 2.10^{-3} mm de mercure, suivi d'un recuit de 30 mn à 750°C, sous un vide de 10^{-5} mm de mercure, destiné à homogénéiser la solution solide. Dans ces conditions, on n'observe pas de formation d'oxyde à la surface du métal.

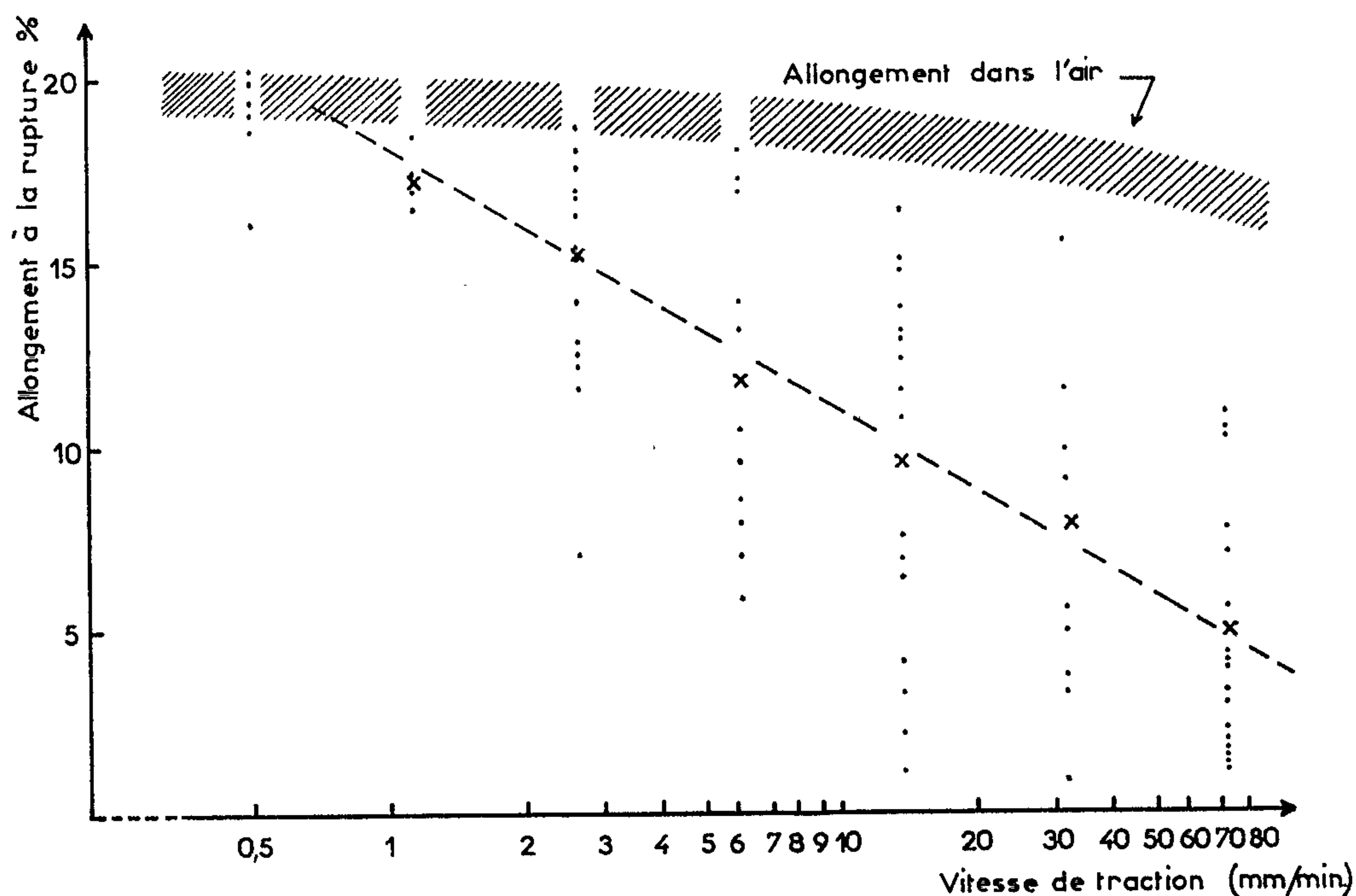
Cette mise en solution solide de l'oxygène dans le réseau du niobium s'accompagne d'un ensemble de modifications de ses propriétés physico-chimiques et mécaniques, résumées dans le tableau ci-dessous :

	a (Å).	tg δ (O).	O % at.	tg δ (N).	N (%) at.	A (%).	E (kg/mm²).	R (kg/mm²).
Niobium :								
d'origine...	3,300 5	0,003	<0,07	0,002 5	<0,04	37	24,5	35
traité......	3,307 5	0,058	1,3	0,002 5	<0,04	16	73	80

La concentration en oxygène dissous a été estimée à partir de la variation de la maille et du pic de Snoek en nous référant aux travaux de R. W. Powers et M. V. Doyle ([2]) et de C. Y. Ang et C. Wert ([3]).

Le comportement mécanique des échantillons de niobium d'origine est identique dans l'air et dans l'hydrogène. Par contre, le niobium contenant de l'oxygène dissous se comporte d'une manière nettement

différente. Nous caractériserons la fragilité du métal par sa capacité de déformation mesurée par son allongement à la rupture. Les vitesses de traction utilisées sont comprises entre 0,5 et 73 mm/mn correspondant, pour une longueur utile de l'échantillon de 10 mm, à des vitesses de déformation respectives de 8.10^{-4} et $1,2.10^{-1}\ s^{-1}$.



L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans la figure. Son examen conduit aux conclusions suivantes :

1° L'allongement à la rupture du niobium traité peut varier considérablement selon que l'essai de traction est effectué dans l'air ou dans l'hydrogène. Il est toujours maximal dans l'air.

2° Dans le domaine des vitesses utilisées, les valeurs de l'allongement dans l'hydrogène présentent une dispersion marquée : celle-ci est particulièrement grande dans le domaine des vitesses intermédiaires. L'allongement « probable », valeur moyenne de l'allongement dans l'hydrogène pour une vitesse de déformation donnée, diminue régulièrement lorsque la vitesse augmente : c'est une fonction sensiblement linéaire du logarithme de la vitesse de traction.

Plusieurs observations, identiques à celles faites au cours de l'étude du tantale, permettent de préciser la nature du phénomène :

a. l'apparition de la fragilité est liée à une modification du type de rupture. L'examen micrographique des surfaces de rupture révèle un faciès du type ductile (cupules) lorsque les échantillons sont rompus dans l'air; le faciès est du type fragile (facettes de clivage, rivières) lorsqu'ils sont rompus dans l'hydrogène;

b. l'étude analytique des courbes de traction montre que, pour une vitesse de déformation donnée, la courbe obtenue dans l'hydrogène reste superposable à la courbe obtenue dans l'air jusqu'à l'apparition du phénomène de rupture dans l'hydrogène;

c. la variation de la limite élastique supérieure en fonction de la vitesse de déformation est représentée, avec une bonne approximation, par une fonction linéaire croissante du logarithme de la vitesse.

Les conditions d'apparition de la fragilité du niobium dans l'hydrogène, à la température ambiante, sont donc analogues à celles observées antérieurement dans le cas du tantale. Il semble toutefois que le niobium présente une sensibilité moindre vis-à-vis de l'oxygène, une fragilité comparable n'apparaissant que pour une concentration en oxygène plus élevée. Une étude parallèle concernant l'influence de l'azote en solution dans le niobium d'une part, et l'influence de l'oxygène et de l'azote en solution dans le vanadium d'autre part, est actuellement en cours; elle nous permettra de comparer la fragilité relative de ces trois métaux dans l'hydrogène.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) A. CLAUSS et H. FORESTIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3241; *Mém. Sc. Rev. Métallurgie*, 56, n° 6, 1959, p. 614; A. CLAUSS, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1962; A. CLAUSS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2760.

(2) R. W. POWERS et M. V. DOYLE, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 4, 1959, p. 514.

(3) C. Y. ANG et C. WERT, *J. Metals*, 7, 1953, p. 1032.

(Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Détermination de la température de Debye de l'étain et variation de l'écart à la règle de Matthiessen en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Vu Quang Kinh**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que la résistivité idéale varie en fonction de la température, selon des puissances de celle-ci allant de 5 à 1,20, quand on passe du zéro absolu à la température de fusion de l'étain. En comparant les résistivités mesurées, à l'expression théorique de la résistivité idéale donnée par Grüneisen, ils ont trouvé que la température de Debye θ_R de l'étain est égale à 183°K. En assimilant la résistivité idéale de l'étain de zone fondue à celle du métal solvant pur, ils ont pu suivre l'écart à la loi de Matthiessen en fonction de la température pour le métal le plus impur.

Nous avons dans une Note précédente [1], présenté la variation de la résistivité d'échantillons d'étain de différentes puretés entre 3,75 et 4,22°K, exception faite pour le métal le plus impur, dont la résistivité dans ce domaine de température est donnée par la figure 1. Cette étude a été poursuivie, en mesurant la résistivité $\rho_{T^\circ K}$ des mêmes échantillons, jusqu'à la température de fusion de l'étain 505°K. On peut constater, sur la figure 2, qu'aux températures voisines ou supérieures à 50°K, aucune différence de résistivité n'apparaît entre les échantillons de différentes puretés, à la précision des mesures près (1 à 2 %), qu'aux températures données par l'hydrogène liquide (13,8 à 20,4°K), seul le métal le plus impur, Pass n° 1, se distingue des autres, alors que nous avons vu [1] qu'à la température de 4,22°K, le métal de zone fondue présente une résistivité respectivement 3, 6 et 220 fois plus faible que les métaux d'électrolyse Vulcan VS 119 et VS 69 et que le Pass n° 1. Ce qui montre que l'étain est un métal, pour lequel la contribution de l'agitation thermique à la résistivité, demeure prépondérante jusqu'à des températures très basses.

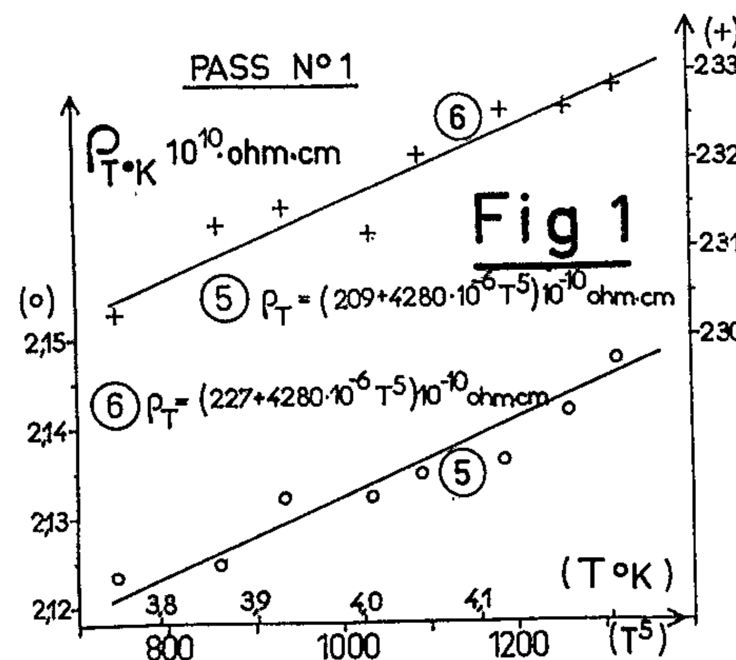
Pour déterminer la résistivité idéale ρ_i, nous avons supposé que la règle de Matthiessen s'appliquait et qu'on avait donc $\rho_i = \rho_{T^\circ K} - \rho_r$, $\rho_{T^\circ K}$ étant la résistivité mesurée à T°K et ρ_r la résistivité résiduelle, c'est-à-dire la résistivité au zéro absolu. Si l'on suppose que la résistivité idéale s'exprime, en fonction de la température, par une relation du type $\rho_i = KT^n$, on voit qu'il suffit de tracer la courbe $\log \rho_i = \log K + n \log T$ (*fig.* 3 et 4), pour obtenir par la mesure des pentes de ses tangentes, la valeur de l'exposant n et, par voie de conséquence, celle de la constante K aux différentes températures. L'exposant n de la température varie de façon continue de la valeur 5 au-dessous de 10°K [[1], [2]], jusqu'à 1,203 à la température de 126°K, pour rester constante ensuite jusqu'au point de fusion de l'étain 505°K (*fig.* 5). Ceci est en accord avec la règle de Grüneisen [3], qui prévoit que la résistivité idéale des métaux purs est à peu près proportionnelle au produit de la température absolue par la chaleur atomique. En effet, aux températures moyennes, la chaleur atomique étant presque

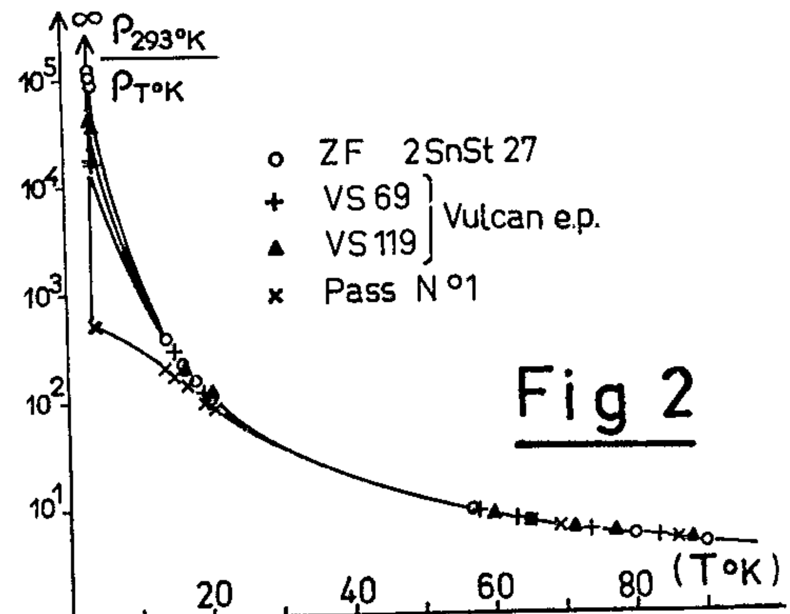
indépendante de la température, la résistivité varie à peu près linéairement avec cette dernière; alors qu'aux basses températures, la chaleur atomique variant selon la troisième puissance de la température de Debye, la résistivité doit être proportionnelle à la quatrième ou cinquième puissance de la température. Quant au coefficient K, sa variation en fonction de la température est représentée sur la figure 6.

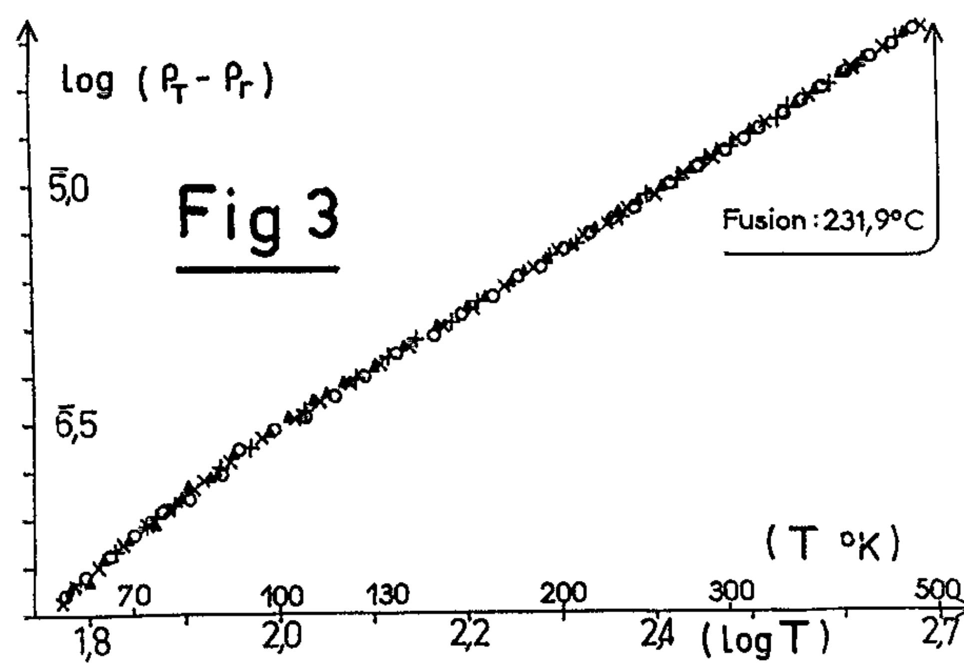
Il nous a semblé intéressant de comparer les résistivités idéales de nos différents échantillons, dans le domaine de température considéré, à l'expression théorique donnée par Grüneisen [4] et Bloch [5] :

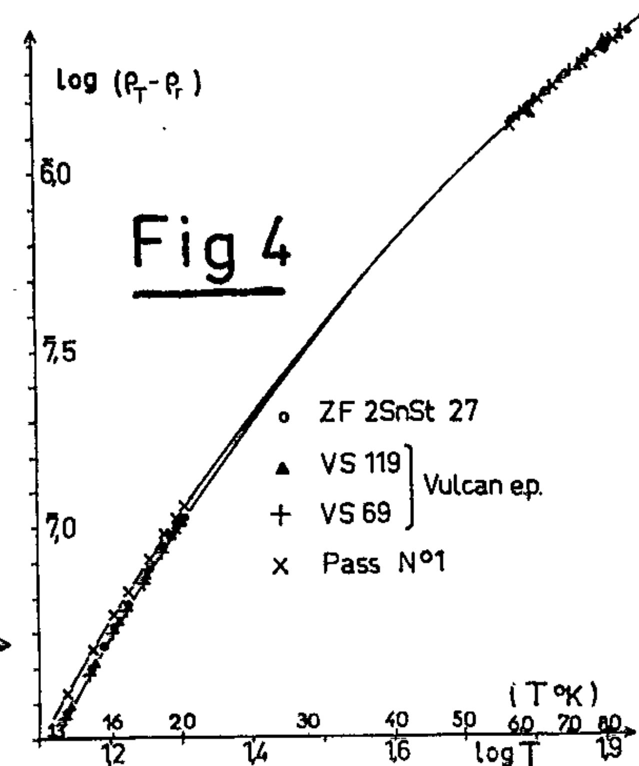
$$\rho_i = \frac{K}{M}\frac{T^5}{\theta_R^6}\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{z^5\,dz}{(e^z-1)(1-e^{-z})},$$

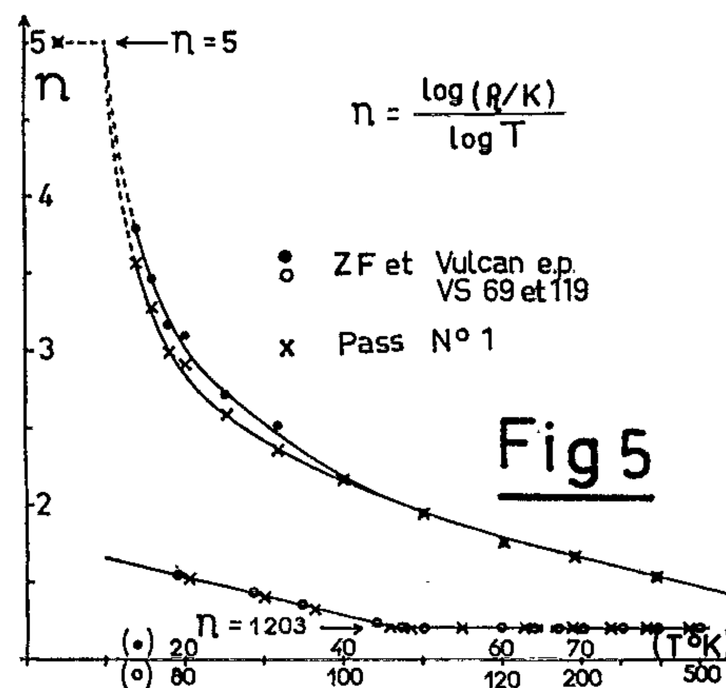
dont l'argument z est égal à θ_R/T, où θ_R est une température définie d'une manière analogue à celle de Debye pour les chaleurs spécifiques, c'est-à-dire par l'expression $\theta_R = h\nu_0/k$, où ν_0 est la fréquence limite dans un corps solide homogène, comprenant N atomes présentant 3 N ondes élastiques indépendantes. Pour effectuer cette comparaison, permettant de déterminer la valeur de la température de Debye θ_R, nous écrirons l'équation précédente sous la forme réduite : $\rho_i = \beta(T/\theta_R^2)\,G\,(\theta_R/T)$. Dans cette relation, β est une constante qui dépend de la nature du métal et de différentes hypothèses, en particulier du degré de liberté des électrons de conduction. Pour le calcul de la température de Debye, nous avons utilisé les différentes méthodes, proposées par Kelly [6]. La première consiste à opérer par approximations successives, à partir d'une valeur de θ_R que nous avons prise égale à 200°K. La température de référence choisie était de 293,2°K, correspondant à une résistivité de $11{,}37.10^{-6}\ \Omega$-cm. La seconde méthode suppose la connaissance préalable d'un domaine, où la température de Debye demeure constante. Nous avons choisi la valeur $\theta_R = 183{,}1$°K du maximum de la courbe de $\theta_R = f\,(T°K)$ (donnée par la troisième méthode), pour une température de 81°K. La troisième méthode est basée sur l'identification d'une fonction théorique de $x = \theta_R/T$, déduite des tables de Grüneisen [4] et de la valeur de la dérivée $d\log\rho_i/d\log T$ à la température T, qui n'est autre que l'exposant n ci-dessus considéré. La quatrième méthode n'a pu être utilisée, du fait qu'elle utilise les valeurs des pentes des tangentes à la courbe de la troisième méthode, et que celle-ci présente, aux basses températures, des valeurs de $d\theta_R/dT$ très fortes, ce qui entraîne une forte dispersion des résultats. Sur la figure 7, nous voyons que la première et la troisième méthode, qui supposent que la température de Debye θ_R est une constante, conduisent à une température de Debye variant de façon notable avec la température. La courbe de la troisième méthode présente un maximum à 81°K, égal à 183,2°K. La seconde méthode, qui admet que la température de Debye est une fonction de la température, présente par contre un très long palier vers 183°K,

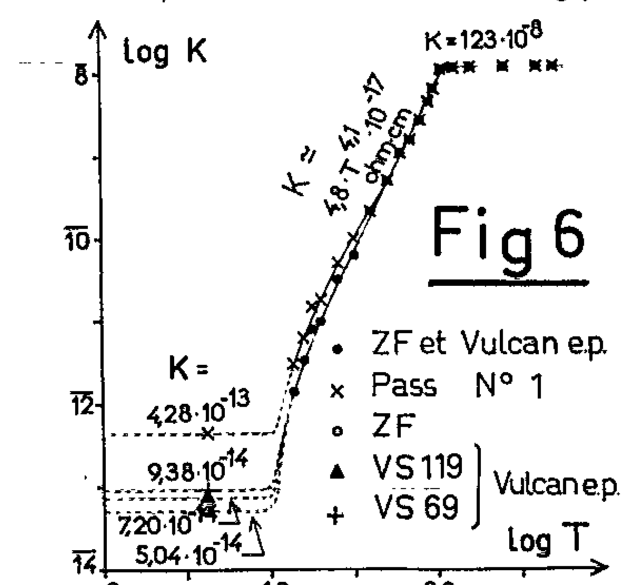

PASS N° 1
Fig 1
(+)
(o)
(T °K)
(T⁵)

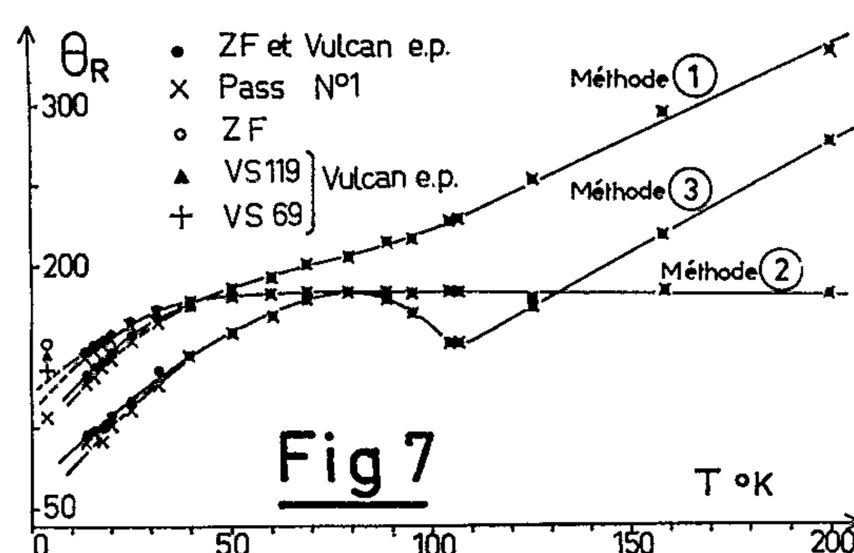

Fig 2
o ZF 2SnSt 27
+ VS 69
▲ VS 119
Vulcan e.p.
x Pass N° 1
(T °K)

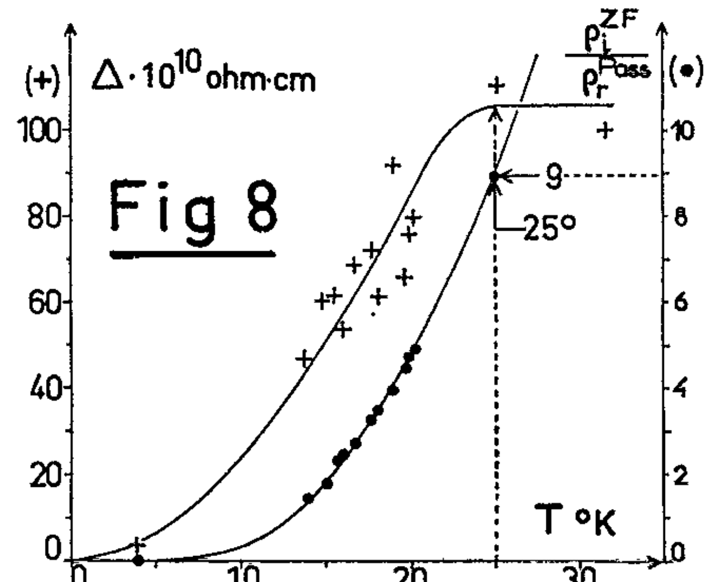

log (ρT - ρr)
Fig 3
Fusion : 231,9°C
(T °K)
(log T)


Fig 4
o ZF 2SnSt 27
▲ VS 119
+ VS 69
Vulcan ep.
x Pass N°1
(T °K)
log T


n = 5
n = log (ρ/K) / log T
ZF et Vulcan e.p. VS 69 et 119
x Pass N° 1
Fig 5
n = 1203
(T °K)


log K
K = 123·10⁸
Fig 6
K =
4,28·10¹³
9,38·10¹⁴
7,20·10¹⁴
5,04·10¹⁴
• ZF et Vulcan e.p.
x Pass N° 1
o ZF
▲ VS 119
+ VS 69
Vulcan e.p.
log T


θR
• ZF et Vulcan e.p.
x Pass N°1
o ZF
▲ VS119
+ VS 69
Vulcan e.p.
Méthode 1
Méthode 3
Méthode 2
Fig 7
T °K


Δ·10¹⁰ ohm·cm
(+)
(•)
Fig 8
9
25°
T °K

entre les températures de 50 et 200°K, palier qui se maintient au-delà (à 505°K la valeur de θ_R est encore de 174°K). Ceci tend à montrer que la forte variation de θ_R, donnée par la première et la troisième méthode, ne doit être attribuée qu'à l'hypothèse de la constance de θ_R. Cette valeur de 183°K de la température de Debye est en bon accord avec les valeurs déduites des mesures de chaleurs spécifiques $\theta_D = 195,0$°K [7] ou de constantes élastiques $\theta_E = 201,6$°K [8] et ce, en dépit du fait que la règle de Grüneisen ne s'applique en toute rigueur qu'à un métal isotrope électriquement.

Pour terminer, nous avons étudié la variation de l'écart Δ (T) à la loi de Matthiessen. En effet, nous pouvons écrire que la résistivité idéale d'un métal impur comme le Pass n° 1, ρ_i^{Pass} peut s'écrire sous la forme $\rho_i^{\text{Pass}} = \rho_i^{\text{Z.F.}} + \Delta(\text{T})$, $\rho_i^{\text{Z.F.}}$ étant la résistivité idéale de l'étain de zone fondue. La résistivité idéale de l'étain de zone fondue peut, en effet, être tenue pour égale à la résistivité idéale du solvant pur, puisque dans le domaine de température de l'hydrogène liquide nous n'avons constaté aucune différence notable, à la précision des mesures près, entre les métaux purs d'électrolyse et le métal nettement plus pur, l'étain de zone fondue [1]. Sur la figure 8 nous voyons que cet écart, sensiblement nul à 4,22°K, croît en fonction de la température pour atteindre un palier maximal vers 25°K, lorsque le rapport $\rho_i^{\text{Z.F.}}/\rho_r^{\text{Pass}}$ est égal à 9. Ce maximum de Δ (T) est égal sensiblement à 5 % de la résistivité de l'étain à cette température ($\rho_{T°K} = 2160 \cdot 10^{-10}\,\Omega$-cm). Ceci est en bon accord avec les travaux théoriques de Kohler [9] qui prévoit que l'écart, nul au zéro absolu, est proportionnel à la résistivité idéale à très basses températures et tend vers une valeur constante, lorsque la résistivité idéale devient grande vis-à-vis de la résistivité résiduelle.

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) R. Reich et Vu Quang Kinh, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 156.
([2]) G. J. Van den Berg, *Physica*, 14, 1948, p. 111.
([3]) E. Grüneisen, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 15, 1913, p. 186.
([4]) E. Grüneisen, *Ann. Phys.*, 16, 1933, p. 530.
([5]) F. Bloch, *Z. Phys.*, 52, 1928, p. 555; 59, 1930, p. 208.
([6]) F. M. Kelly et D. K. C. Mac Donald, *Can. J. Phys.*, 31, 1953, p. 147.
([7]) W. S. Corak et C. B. Satterthwaite, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 662.
([8]) B. S. Chandrasekhar et J. A. Rayne, 7e *Conf. Low Temp. Phys. Toronto*, 1960, p. 672.
([9]) M. Kohler, *Z. Phys.*, 126, 1949, p. 495.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique, C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.)

MÉTALLURGIE. — *Sur un appareil permettant la fusion de zone du zirconium sous ultra-vide.* Note (*) de M. **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons mis au point un appareil de zone fondue verticale permettant de travailler sous ultra-vide. Il est entièrement monté avec des joints métalliques. Tous les problèmes de transmission de mouvements à l'intérieur de l'enceinte ont reçu des solutions magnétiques. Une vanne à joint d'indium permet d'isoler l'enceinte du groupe de pompage pendant la fusion.

Lors de nos essais préliminaires sur la purification du zirconium par la méthode de la zone fondue verticale [(1), (2)], nous avons mis en évidence l'intérêt de la fusion de zone sous vide. En effet dans le cas d'un métal comme le zirconium dont la tension de vapeur est de 10^{-5} torr à son point de fusion (1 850°C), il y aura purification par distillation de tous les éléments métalliques, excepté le molybdène, le rhénium, le tantale et le tungstène. Cette purification se superpose au mécanisme de ségrégation des impuretés par zone fondue. Nous avions pu ainsi abaisser la teneur en fer de 880 à 8.10^{-6}.

Cependant, dans les conditions de vide classique (10^{-5} à 5.10^{-6} torr) utilisées alors, nous ne pouvions éviter une certaine pollution par l'oxygène, l'azote et le carbone [(3), (4)]. C'est pourquoi nous avons conçu un nouvel appareil permettant de travailler sous ultravide. Nous nous sommes essentiellement attaché à l'étanchéité de l'appareil et à la possibilité de le dégazer, ceci au détriment de la vitesse de pompage, donc du vide limite atteint. Il s'est en effet avéré nécessaire d'effectuer tous les passages de zone fondue en isolant le barreau du groupe de pompage.

Le chauffage est effectué par haute fréquence (générateur de 12 kW, 500 kHz). La bispire inductrice étant placée à l'extérieur du tube enceinte, son déplacement au cours de la fusion de zone ne pose pas de problème de vide.

Le barreau de zirconium, d'un diamètre de 9,5mm et d'une longueur de 185 mm, est fixé à ses extrémités par des tiges d'acier inoxydable. Il est important de pouvoir faire subir aux extrémités du barreau, pendant la fusion, deux types de mouvements :

— la translation verticale de l'une des parties solides, permettant de comprimer ou d'étirer la goutte fondue de façon à maintenir constante la section du barreau;

— la rotation d'une moitié de barreau autour de son axe pour homogénéiser la goutte fondue et s'assurer qu'il ne reste pas une âme solide.

L'emploi de l'ultra-vide nécessite l'utilisation exclusive de joints métalliques, donc la supression de tout passage coulissant ou tournant.

La transmission de ces deux types de mouvement à l'intérieur d'une enceinte fermée a été réalisée grâce à l'emploi des forces magnétiques.

— La tige supérieure, solidaire d'une pièce polaire est maintenue par un roulement à billes. Le tout est enfermé dans une cloche en acier inoxydable. Un aimant extérieur, relié à un moteur dont la vitesse de rotation est de 1 t/mn entraîne la pièce polaire.

— La tige inférieure, solidaire d'un noyau de fer doux, est maintenue au contact du tube par des billes (toutes les pièces en fer sont nickelées chimiquement de façon à présenter un meilleur état de surface). Deux aimants extérieurs maintiennent le noyau. Un dispositif mécanique permet le déplacement vertical de ces aimants le long du tube. Le noyau intérieur suit rigoureusement ce déplacement et le transmet à la portion inférieure du barreau.

Lors de la fusion sous vide poussé la distillation des impuretés et du zirconium lui-même forme un dépôt métallique sur le tube enceinte. L'épaisseur de ce dépôt est telle qu'après la première fusion le tube est opaque à froid et qu'après la seconde fusion on ne voit plus le métal fondu. Toute surveillance devient impossible. Il a été nécessaire de placer un second tube de silice, fendu verticalement, à l'intérieur du tube enceinte. Le dépôt sur le tube extérieur ne se faisant plus que sur la surface découverte par la fente du tube intérieur, il suffit, après deux passages, de faire tourner le tube intérieur pour libérer une nouvelle fenêtre d'observation. La rotation de ce tube est là encore effectuée par l'action d'un aimant extérieur sur un petit bloc de nickel solidaire du tube intérieur.

La première solution satisfaisante pour le raccordement du tube enceinte aux pièces d'acier inoxydable, situées à ses extrémités (rotation magnétique et groupe de pompage) a été l'utilisation d'un joint d'alliage eutectique indium-étain (environ 50 %) fondu et resolidifié. La pièce en acier inoxydable est reliée à une bride en laiton terminée par une gorge remplie de l'alliage fondu. Le tube en silice est introduit dans cette gorge. On maintient encore quelques instants l'alliage fondu au contact du tube puis on le laisse se solidifier. Cette méthode présente l'avantage de ne produire aucune contrainte au cours de la fixation. Par une méthode qui sera décrite ultérieurement, nous avons mis en évidence que l'étanchéité ainsi obtenue est, de façon reproductible, supérieure à celle que peut tester un détecteur à hélium. Le seul inconvénient est le point de fusion relativement bas de cet alliage (117°C), ce qui limite la température de dégazage de ces parties.

Actuellement nous avons fait réaliser la soudure de brides en acier inoxydable aux deux extrémités du tube en verre au molybdène. De façon à réduire au maximum les effets sur ce tube au cours du montage nous avons fait intercaler entre les brides et le tube deux soufflets en acier inoxydable mince.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire à deux étages d'un débit de 10 m^3/h et de deux pompes à diffusion d'huile, en acier inoxydable, montées en série. L'huile utilisée est le fluide 704.

La petite pompe à diffusion (50 l/s) assure ainsi une basse pression (environ 10^{-6} torr) pour l'amorçage de la grosse pompe (500 l/s), et en améliore ainsi les conditions de travail. Cette pompe est surmontée d'un piège à azote liquide muni d'un dispositif de remplissage automatique toutes

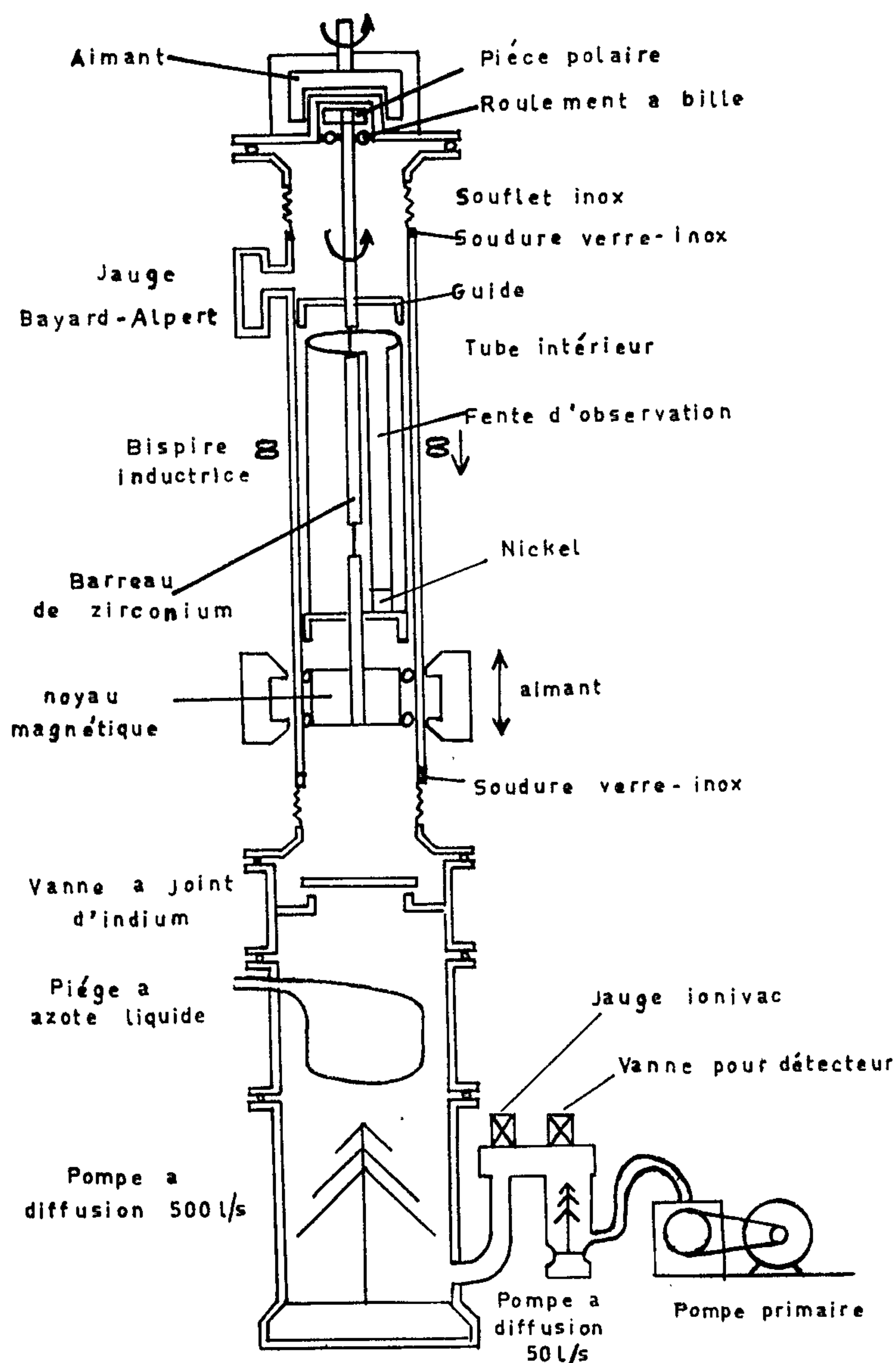


Schéma de l'appareil de zone fondue.

les trois heures. Le piège est surmonté d'une vanne dont le joint d'isolement est en indium. Le tube à zone fondue repose sur la vanne. Tous les joints surmontant la pompe de 500 l/s sont en or, à l'exception du joint de fermeture de la vanne (indium).

Le vide est mesuré entre les deux pompes à diffusion par une jauge à ionisation et à la partie supérieure du tube par une jauge du type Bayard-

Alpert. La position de cette jauge permet, d'une part, d'avoir la valeur effective du vide dans le tube, et d'autre part, d'étudier la remontée de pression dans le tube, en fonction du temps, lorsque l'on isole le tube du groupe de pompage à l'aide de la vanne.

La remontée de pression est due à la somme des fuites de l'installation et de son dégazage. Une fuite se caractérise par une remontée de pression linéaire alors que le dégazage se traduit par une remontée de pression de plus en plus faible.

Entre les deux pompes à diffusion d'huile se trouve également une petite vanne permettant de brancher le détecteur de fuite.

Les résultats obtenus avec cet appareil seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) J.-P. Langeron, P. Lehr, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 35.

(2) J.-P. Langeron, *Colloque international sur les propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, Paris, 12-14 octobre 1959; C. N. R. S., 1960, p. 229.

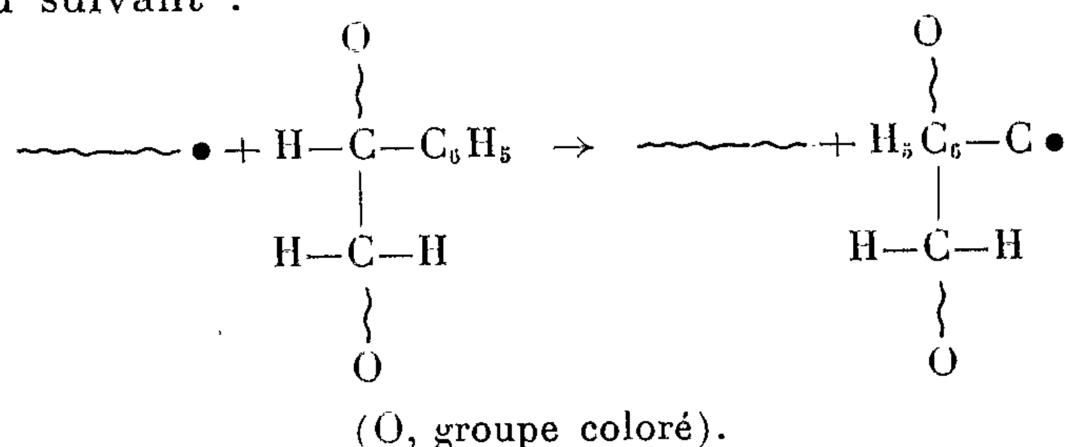
(3) L. Renucci, J.-P. Langeron et P. Lehr, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1113.

(4) L. Renucci, J.-P. Langeron et P. Lehr, *Mém. Sc. Rev. Métal.*, 58, 1961, p. 699.

(*C. E. C. M. Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du styrène en présence d'un prépolymère marqué. Détermination du nombre de greffes par molécule de polymère et calcul de la constante relative de transfert du polystyrène.* Note (*) de MM. **Hermann Kämmerer** et **François Rocaboy**, présentée par M. Georges Champetier.

Des réactions de transfert sur un prépolymère de faible masse moléculaire ont pu être mises en évidence par colorimétrie et spectrométrie ultraviolette [1]. La présence de groupes marqués dans les fractions de masse moléculaire élevée résulte vraisemblablement du départ d'un atome d'hydrogène des molécules du prépolymère coloré, conformément au schéma connu suivant :



(O, groupe coloré).

Ainsi, le transfert de la réaction de polymérisation sur une molécule de prépolymère comportant un groupe coloré à chaque extrémité, correspond à l'incorporation de deux groupes marqués dans la molécule de polymère se formant au cours de la seconde polymérisation.

Au terme de celle-ci, les échantillons de polystyrène ont été soumis à un premier fractionnement afin d'isoler du reste du polymère les molécules de masse moléculaire élevée. Dans chacun des cas, la première fraction isolée (10-15 %) a été sous-fractionnée en quatre fractions. Le fractionnement a été effectué à partir de solutions toluéniques contenant 0,1 % de polymère, l'agent de précipitation étant le méthanol.

Les mesures d'absorption à 450 et 326 mμ ayant permis de déterminer la teneur en groupes colorés des fractions isolées, nous avons introduit la notion de masse moléculaire minimale Mn'' relative à une greffe (deux groupes colorés). Celle-ci peut être rattachée à la masse moléculaire Mn par la relation

$$\overline{\mathrm{M}}n = m\overline{\mathrm{M}}n'',$$

m étant le nombre de greffes par molécule de polystyrène de masse $\overline{\mathrm{M}}n$.

Dans cette expression, il est seulement tenu compte des réactions de transfert sur les molécules du prépolymère coloré. Les conditions de polymérisation définies antérieurement laissent supposer que la viscosité relativement élevée du milieu réactionnel peut contrôler par diffusion l'interaction des radicaux de polymère. Nous avons admis, en conséquence,

que les réactions de transfert ont lieu de préférence sur les molécules de faible masse moléculaire [2].

Des mesures de pression osmotique n'ayant pu être effectuées pour l'ensemble des fractions considérées, nous avons formé le rapport $\overline{M}w/\overline{M}n''$. Les masses moléculaires $\overline{M}w$ ont été déterminées au moyen de la courbe établie par Meyerhoff [3]. Les viscosités intrinsèques obtenues par extrapolation à concentration nulle des viscosités spécifiques ont été mesurées dans le toluène à $20 \pm 0{,}02^{\circ}$C. Les masses moléculaires maximales $\overline{M}n''$ ont été calculées à partir des mesures d'extinction à 450 et 326 mμ. La polydispersité des fractions étudiées pouvant être considérée comme faible, le rapport $\overline{M}w/\overline{M}n''$ traduit en moyenne le nombre de greffes par molécule de polymère. Les valeurs de m pour les différentes fractions sont consignées dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I.

Nombre de greffes par molécule de polystyrène de masse moléculaire $\overline{M}w$.

			Mesures à 450 mμ.		Mesures à 326 mμ.	
Polymérisation.	Fractions.	$\overline{M}w \cdot 10^{-3}$.	$\overline{M}n'' \cdot 10^{-3}$.	$m = \frac{\overline{M}w}{\overline{M}n''}$.	$\overline{M}n'' \cdot 10^{-3}$.	$m = \frac{\overline{M}w}{\overline{M}n''}$.
Thermique (110°C).	XV c/F_1	900	524	1,7	593	1,5
	XV c/F_2	650	388	1,6	563	1,1
	XVIII d/F_1	750	206	3,6	225	3,3
	XVIII d/F_2	570	489	1,1	450	1,2
	XVIII d/F_3	530	388	1,3	375	1,4
	Moyenne...	680		1,8		1,7
Radicalaire (50-60°C).	XI c/F_1	535	265	2,0	250	2,1
	XI c/F_2	410	459	0,9	280	1,4
	XX d/F_1	500	214	2,3	257	1,9
	XX d/F_3	420	234	1,7	320	1,3
	Moyenne...	466		1,7		1,7

La comparaison des moyennes des résultats obtenus dans les différents cas, montre que la polymérisation du styrène en présence de peroxyde de dibenzoyle conduit à des molécules plus ramifiées (une greffe pour $2{,}5.10^3$ motifs de monomère) que la polymérisation thermique effectuée à température plus élevée (une greffe pour 4.10^3 motifs de monomère).

La probabilité d'occurrence des réactions de transfert augmentant avec le taux de conversion, la constante relative de transfert du polystyrène peut être déterminée par la relation de Flory [4] :

$$m = C_{pol} P f(\theta), \qquad \text{avec} \quad f(\theta) = \frac{-\ln(1-\theta) - \theta}{\theta},$$

m étant le nombre de ramifications par molécule de degré de polymérisation P.

Transposée à cette étude, la relation précédente peut s'écrire :

$$\frac{\overline{M}w}{\overline{M}n''U} = C_{pol}\frac{\overline{M}w}{104,2\,U}f(0) \qquad \text{ou} \qquad C_{pol} = \frac{104,2}{\overline{M}n''f(0)},$$

U désignant la polydispersité.

Les valeurs de C_{pol} ainsi calculées sont rassemblées dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II.

Détermination de la constante relative de transfert du polystyrène (C_{pol}) *au moyen des groupes colorés.*

Polymérisation.	Fractions.	$f(0)$.	Mesures à 450 mμ. $\overline{M}n''.10^{-3}$.	Mesures à 450 mμ. $C_{pol}.10^3$.	Mesures à 326 mμ. $\overline{M}n''.10^{-3}$.	Mesures à 326 mμ. $C_{pol}.10^3$.	Moyenne des deux mesures $C_{pol}.10^4$.
Thermique (110°C).	XV c/F_1.....	0,29	524	0,68	593	0,51	5,9
	XV c/F_2.....	0,29	388	0,92	563	0,63	7,7
	XVIII d/F_1...	0,24	206	2,10	225	1,92	20,1
	XVIII d/F_2...	0,24	489	0,88	450	0,96	9,2
	XVIII d/F_3...	0,24	388	1,11	3,75	1,15	11,3
					Moyenne.....		10,8
Radicalaire (50-60°C).	XI c/F_1.....	0,23	265	1,70	250	1,83	17,6
	XI c/F_2.....	0,23	459	0,98	280	1,61	7,9
	XX d/F_1.....	0,20	214	2,42	257	2,02	22,2
	XX d/F_2.....	0,20	329	2,16	320	1,62	18,9
					Moyenne.....		16,6

Les valeurs moyennes trouvées sont relativement élevées. Elles sont supérieures à celles obtenues par des études cinétiques : Okamura et Katagiri donnent pour la constante de transfert déterminée à 100°C la valeur 2.10^{-4}, tandis que Henrici Olive et G. V. Schulz [5] ont trouvé $1,9.10^{-4}$ à 50°C.

(*) Séance du 13 mai 1963.

[1] H. KAMMERER, F. ROCABOY et W. KERN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1735.
[2] J. C. REVINGTON, *Radical polymerisation*, Academic Press, 1961, p. 102.
[3] G. MEYERHOFF, *Fortschr. Hochpolymer Forsch.*, 3, 1961, p. 59.
[4] P. J. FLORY, *Principles of polymer chemistry*, Ithaka, New York, 1953, p. 384.
[5] G. HENRICI OLIVÉ, S. OLIVE et G. V. SCHULZ, *Z. Phys. Chem.*, 20, 1959, p. 176.

(Institut für Organische Chemie, Mayence, République Fédérale allemande.)

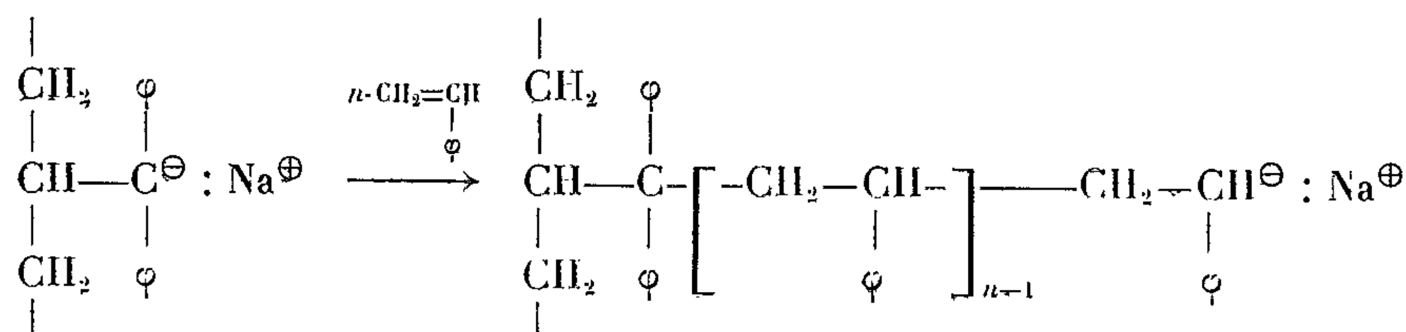
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de copolymères à greffons séquencés.* Note (*) de MM. **Anastasios Dondos** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

Par addition successive de deux monomères à une solution de polydiphénylpropène partiellement sodé, il est possible de préparer des copolymères à greffons séquencés. C'est là une nouvelle application de la méthode de greffage par initiation carbanionique.

Dans une Note récente ([1]) nous avons décrit une méthode originale de préparation de copolymères greffés. Cette méthode consiste à créer, sur la chaîne du polydiphénylpropène, des sites initiateurs organométalliques qu'on peut utiliser ensuite pour amorcer la polymérisation latérale d'un monomère vinylique adéquat. Les copolymères greffés ainsi obtenus ont pu être caractérisés comme tels. Il nous a même été possible de répéter le processus d'initiation carbanionique en travaillant à chaque fois sur un monomère différent ([2]). Nous avons ainsi pu préparer des copolymères « bigreffés » voire « polygreffés », constitués d'une chaîne de polydiphénylpropène portant des greffons de nature chimique différente, disposés statistiquement et fixés à la chaîne par des liaisons homopolaires.

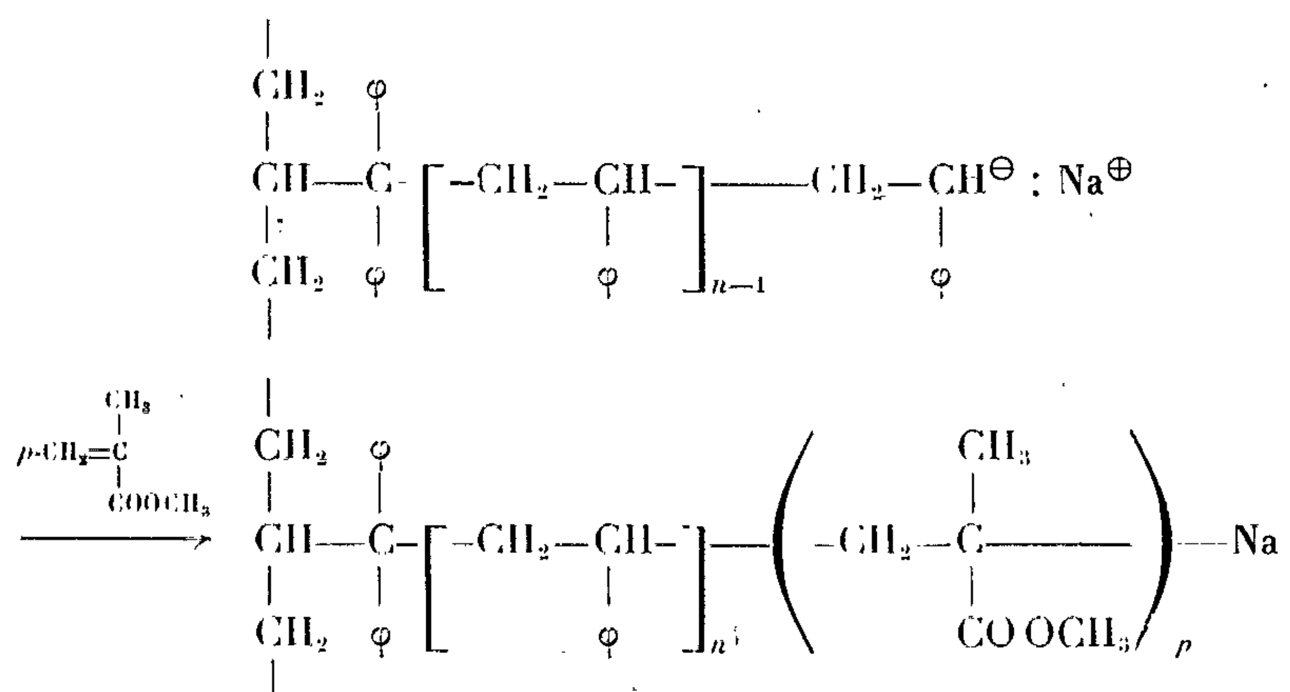
La formation de tels copolymères n'est pas la seule possibilité nouvelle qui soit offerte par la méthode de greffage par initiation carbanionique. Nous avons également utilisé ce procédé pour la préparation de copolymères à greffons séquencés dans lesquels chaque greffon est constitué lui-même de deux (ou plusieurs) séquences homopolymères, de nature différente, et liées entre elles par des liaisons homopolaires. L'objet de la présente Note est de rendre compte des expériences qui ont été effectuées dans ce sens et des résultats obtenus.

Principe. — Supposons qu'on fasse réagir du styrène sur un échantillon de polydiphénylpropène ([3]) partiellement sodé ou lithié. La polymérisation, amorcée par les sites organométalliques, est donc de type anionique. En absence de toute substance « desactivante » elle conduit à la formation de greffons ω carbanioniques selon



Il est bien connu que l'une des caractéristiques essentielles de la polymérisation anionique en phase homogène est l'absence de toute réaction de terminaison spontanée ([4]). Les greffons conservent donc leur réactivité terminale et ils peuvent notamment servir d'initiateurs pour la polyméri-

sation d'un deuxième monomère. Ainsi l'addition de méthacrylate de méthyle à la solution du copolymère greffé « vivant » conduit-elle à la formation de séquences de polyméthacrylate de méthyle à l'extrémité des greffons de polystyrène. Si les conditions de copolymérisation des deux monomères vinyliques, énoncées par ailleurs ([5]), sont respectées, les macromolécules obtenues seront constituées d'une chaîne de polydiphénylpropène portant des greffons biséquencés.



Mode opératoire. — Les expériences ont été effectuées dans un appareillage étanche, sous atmosphère d'argon, en solution dans le tétrahydrofuranne sec. La métallation partielle ($\approx$ 10 %) de la chaîne du diphénylpropène est réalisée par addition progressive de la quantité calculée de naphtalène-sodium. Le premier monomère est ajouté alors, progressivement, à la solution rouge du PDP métallé. On attend le temps nécessaire pour que la polymérisation de ce premier monomère soit complète et l'on procède ensuite à l'addition du deuxième dérivé vinylique. Après polymérisation complète de celui-ci la solution est traitée par quelques gouttes de méthanol afin de désactiver les extrémités carbanioniques, puis le polymère est précipité, filtré, lavé et séché. Sa composition est déterminée par analyse élémentaire et sa masse moléculaire l'est par diffusion de la lumière, ce qui implique la mesure préalable de son incrément d'indice *dn/dc* dans le solvant utilisé.

Résultats et discussion. — L'ensemble de nos résultats figure au tableau I.

Les valeurs de $M_{w\,calc}$ ont été déterminées à partir des proportions utilisées de copolymère greffé et de monomère II en tenant compte de la masse moléculaire du copolymère greffé.

Les valeurs de $M_{w\,exp}$ et de $M_{w\,calc}$ sont en excellent accord, ce qui indique que la polymérisation du monomère est totale et contribue intégralement à augmenter le poids moléculaire du copolymère. Il n'y a donc pas formation d'homopolymère. Ce résultat confirme d'autre part que la chaîne principale ne subit pas de dégradation au cours de la polymérisation du deuxième monomère.

TABLEAU I.

	Copolymère greffé.			Copolymères à greffons séquencés.			
N°	Monomère I.	$\frac{dn}{dc}$.	M_w.	Monomère II.	$\frac{dn}{dc}$.	$10^{-3} M_{w\,exp}$.	$10^{-3} M_{w\,calc}$
867...	Styrolène	$0,189_2$	107 000	Méthacrylate de méthyle	$0,139_2$	260	250
855...	»	0,185	142 000	Id.	0,131	385	370
899...	»	0,198	59 000	»	0,162	98	100
903...	»	$0,198_5$	44 000	»	$0,129_6$	149	150
921...	»	0,194	99 000	Vinyl-2 pyridine	$0,182_5$	486	450
954...	Vinyl-2 pyridine	0,184	195 000	Méthacrylate de méthyle	0,134	575	520

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

1° Si la totalité des sites initiateurs formés sur la chaîne de PDP ne sont pas consommés au cours de la polymérisation du monomère I, les sites restants peuvent participer à l'initiation de la polymérisation du deuxième monomère au même titre que les extrémités anioniques des greffons. Le produit final comporterait alors des greffons séquencés et des greffons homopolymères. Théoriquement cette possibilité existe quand on utilise le styrène comme premier monomère : la réaction d'amorçage est lente par rapport à la réaction de propagation. Mais en raison de l'encombrement stérique de la chaîne de copolymère, il est vraisemblable que la formation de greffons homopolymère soit très limitée. Dans le cas de la vinyl-2 pyridine l'électroaffinité du monomère est plus élevée et le taux d'utilisation des sites initiateurs du PDP est important, voire quasi total.

2° Pour que l'initiation du deuxième monomère par les extrémités carbanioniques des greffons soit quantitative il faut que son électroaffinité soit supérieure à celle du monomère constituant les greffons (5). Si tel n'est pas le cas, l'initiation est incomplète et les fluctuations en composition sont accentuées. L'électroaffinité de la vinyl-2 pyridine est supérieure à celle du styrène, et celle du méthacrylate de méthyle est plus élevée encore. Nos expériences ont donc été effectuées en tenant compte de cette condition.

3° Les fluctuations en composition au sein d'un échantillon de copolymère affectent les résultats des mesures de diffusion de la lumière (6). Les masses moléculaires apparentes qu'on mesure sont d'autant plus éloignées de la valeur vraie de M_w que l'indice de réfraction du solvant est plus proche de celui du copolymère. Aussi avons-nous choisi le tétrahydrofuranne comme solvant, car les valeurs du dn/dc de nos copolymères y sont élevées. Par ailleurs les fluctuations en composition sont atténuées par le fait que chaque molécule porte de nombreux greffons. Des fractionnements sont en cours : ils nous permettront de vérifier ce point.

4° Nous avions précédemment constaté que la métallation du PDP entraîne des ruptures de la chaîne [1], la masse moléculaire des polymères greffés étant généralement inférieure à la valeur qui résulterait de celle du PDP initial et des proportions utilisées. Le fait que la formation de greffons séquencés n'entraîne aucune dégradation nous paraît confirmer que seule la réaction de métallation peut induire des ruptures parasites de la chaîne principale.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) A. DONDOS et P. REMPP, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1426.
(2) A. DONDOS et P. REMPP, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 2313.
(3) A. DONDOS et P. REMPP, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1064.
(4) M. SZWARC, *Adv. Polym. Sc.*, 2, 1960, p. 275.
(5) E. FRANTA et P. REMPP, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 674.
(6) M. LENG et H. BENOIT, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 480.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'action de* SO_2 *sur les sulfures de fer.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Léon Davignon**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un courant de SO_2 et en montée linéaire de température, le sulfure FeS donne, avec Fe_3O_4, successivement Fe_7S_8 et FeS_2; puis ce dernier se transforme en Fe_3O_4 avec départ de soufre. Cette étude stœchiométrique a été complétée par l'étude cinétique des oxydations de Fe_7S_8 (en même temps que sulfuration) et de FeS_2 par l'anhydride sulfureux.

Peu de travaux traitent de l'action de l'anhydride sulfureux sur les sulfures, bien que ce problème conditionne une grande partie de leur grillage.

La présente étude fait partie d'un ensemble portant sur les aspects chimiques et cinétiques de l'action de SO_2 sur différents métaux et leurs composés sulfurés. Elle rend compte, tout particulièrement, de l'interaction entre l'anhydride sulfureux et les sulfures de fer.

Les travaux antérieurs relatifs à cette question ont surtout été effectués dans le but de déterminer des constantes d'équilibre et ce, à des températures généralement supérieures à 600°C [(1) à (4)]. Les auteurs que nous citons en référence [(1), (2), (4)] donnent comme produit de la réaction de FeS ou de Fe_7S_8 avec SO_2, uniquement Fe_3O_4 et du soufre, alors que Morawietz (3) faisant agir l'anhydride sulfureux sur FeS_2 obtient Fe_7S_8 comme produit intermédiaire, avant l'oxydation en Fe_3O_4. En opérant à des températures inférieures à 600°C, nos observations ont été tout autres et nous ont permis de préciser certains détails encore inconnus de l'oxydation et de la sulfuration concomitantes.

Les sulfures de fer sur lesquels ont porté nos expériences correspondent aux formules FeS, Fe_7S_8 et FeS_2; ils sont préparés synthétiquement à partir des éléments, suivant une méthode déjà signalée à propos des sulfures de nickel (5). Soumis à des températures soit linéairement croissantes, soit maintenues constantes, les réactions avec SO_2, à débit constant et sous la pression atmosphérique, ont été suivies à la thermobalance et les phases résultantes analysées à l'aide des rayons X.

L'action de SO_2 sur le FeS synthétique à l'état pulvérulent (correspondant à des particules d'environ 50 μ de diamètre) donne en montée de température linéairement croissante, des courbes thermogravimétriques dont une, plus caractéristique du phénomène, est représentée par la figure 1. On constate sur cette courbe que la réaction commence en A à 220°C. Elle présente jusqu'au point B ($T = 285$°C) une période de nucléation où la vitesse de la réaction est lente, ensuite la vitesse s'accélère pour se ralentir avant le point anguleux C ($T = 380$°C). A partir de celui-ci la masse croît beaucoup plus rapidement pour présenter un maximum en

D (T = 455°C); puis on observe une décroissance régulière jusqu'en E où la masse se stabilise, la température étant alors de 695°C.

L'analyse aux rayons X a montré que les phases solides en présence sont respectivement :

a. entre A et C : FeS, Fe_7S_8 et Fe_3O_4;
b. entre C et D : Fe_7S_8, FeS_2 et Fe_3O_4;
c. après D : FeS_2 et Fe_3O_4;
d. en E uniquement : Fe_3O_4.

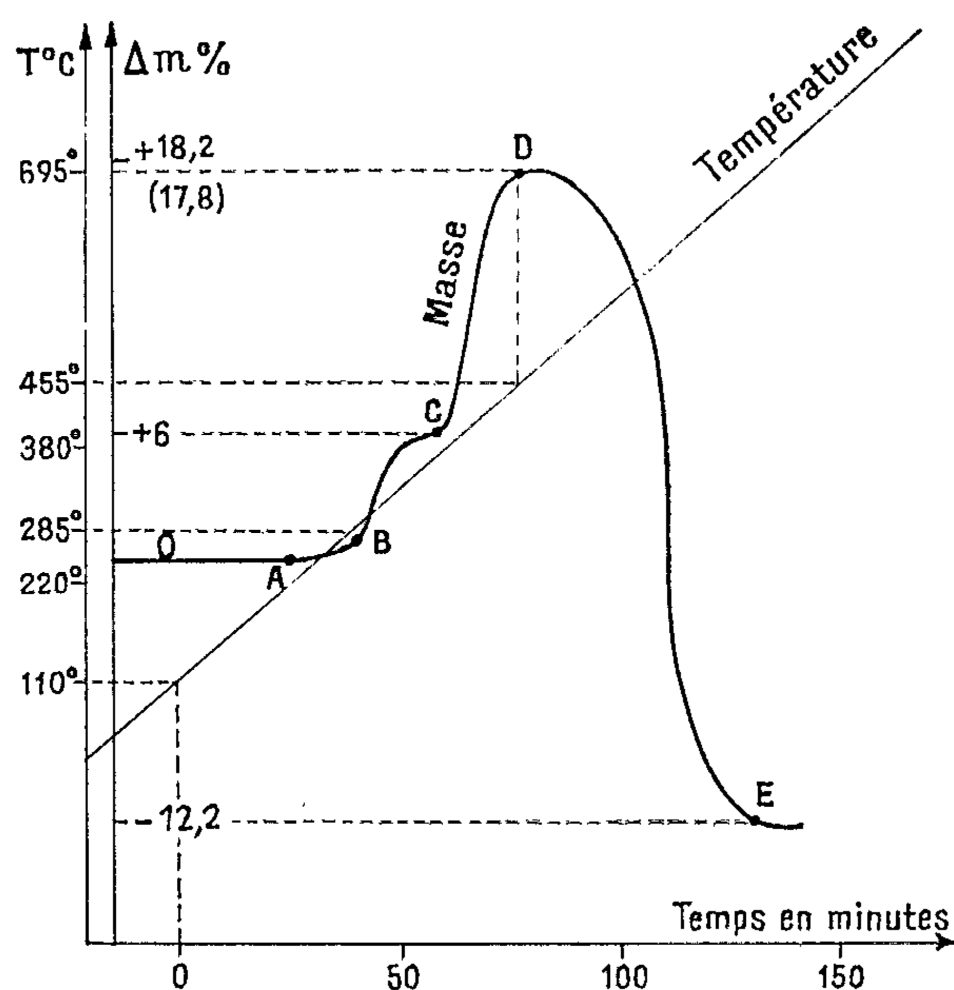


Fig. 1.

L'allure de cette courbe, la nature des phases identifiées aux rayons X et le fait, comme nous allons l'indiquer plus loin, qu'on ait pu trouver des domaines de températures permettant d'isoler, indépendamment les unes des autres, certaines des réactions que nous allons citer, nous incitent à penser que les réactions successives qui ont lieu sont les suivantes :

(1) $$38FeS + 2SO_2 \rightarrow 5Fe_7S_8 + Fe_3O_4,$$

(2) $$4Fe_7S_8 + 6SO_2 \rightarrow 19FeS_2 + 3Fe_3O_4,$$

(3) $$3FeS_2 + 2SO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 4S_2.$$

La réaction (1) se situe entre A et C (220° < T < 380°), la réaction (2) entre C et D (380° < T < 455°) et l'oxydation définitive aurait lieu au-delà.

Jusqu'à 455°C, température en dessous de laquelle nous avons vérifié que l'anhydride sulfureux ne réagit pas encore sur le sulfure FeS_2, la réaction qui se produit est le bilan de (1) + (2), c'est-à-dire :

(4) $$8FeS + 2SO_2 \rightarrow 5FeS_2 + Fe_3O_4.$$

Nous avons vérifié que les réactions (2) et (3) ont bien lieu en prenant respectivement comme produits de départ les sulfures synthétiques Fe_7S_8 et FeS_2 à l'état pulvérulent (diamètre des particules : environ 50 μ).

Pour la réaction (1), il ne nous a pas été possible de l'obtenir en isotherme par suite d'une vitesse trop faible, mais elle découle de la vérification portant sur la réaction (2) et des vérifications pondérales en montée linéairement croissante; quant aux réactions (2) et (3), leur étude cinétique a pu être réalisée à divers isothermes.

La réaction (2) a été étudiée pour des températures comprises entre 363 et 399°C. Elle donne lieu à une cinétique diffusionnelle qui s'interprète très bien par application de la loi de Fick aux particules sphériques ([6]), ce qui conduit à une énergie d'activation égale à 13 kcal.mole^{-1}.

Quant à la réaction (3), les isothermes vont de 514 à 565°C. Elle semble être limitée par un processus d'interface. On observe que, sur les courbes de variation de masse en fonction du temps, les vitesses apparentes varient peu entre 35 et 65 % de FeS_2 transformés. Pour calculer l'énergie d'activation, nous avons considéré, pour chacun des isothermes, la vitesse apparente à 50 % de la transformation. Les logarithmes des constantes de vitesse, ainsi calculées, portées en fonction de 1/T donnent une énergie d'activation égale à 31 kcal.mole^{-1}.

Nous avons donc mis en évidence un certain nombre de réactions, entre SO_2 et les sulfures de fer, qui n'avaient pas encore été signalées. Aux températures où nous avons opéré, si les auteurs cités n'observaient pas de réaction c'est en raison, sans doute, du manque de division des échantillons de sulfures au contact du gaz; ce qui évidemment a une grande influence, en particulier sur l'action sulfurante de SO_2 limitée par des processus de diffusion. Ce n'est qu'aux températures plus élevées que nos conclusions rejoignent les leurs sur la formation de Fe_3O_4 et de soufre.

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) L. WOHLER, F. MARTINAUD et E. SCHMIDT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 127, 1923, p. 273-294.

(2) T. ROSENQVIST et P. H. HYNNE, *Tidsskr. Kjemi. Bergvesen Met.*, 13, 1953, p. 196-200.

(3) W. MORAWIETZ, *Z. Electrochem.*, 57, 1953, p. 539-548.

(4) N. P. DIEV, W. V. PADUCHEV et V. V. TOPOROVA, *Trudy Inst. Met. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 295, 1958, p. 95-105.

(5) G. PANNETIER et L. DAVIGNON, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2131-2134.

(6) G. PANNETIER, J. L. ABEGG et J. GUÉNOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2126-2131.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'énergie de l'interaction intramoléculaire OH-électrons π dans les alcools aliphatiques non saturés.* Note (*) de MM. **Paul Arnaud** et **Yves Armand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'énergie de formation d'une liaison intramoléculaire entre l'hydrogène fonctionnel et les électrons π de divers alcools éthyléniques a été déterminée. Ces résultats sont rapprochés de ceux de la spectroscopie infrarouge, et discutés en fonction de facteurs géométriques.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons interprété diverses particularités du spectre d'absorption vers 2,75 μ des alcools éthyléniques en fonction, d'une part, d'une isomérie de rotation de l'hydroxyle, d'autre part, d'une interaction intramoléculaire OH-électrons π [(1), (2), (3)]. Il a été constaté que l'éloignement progressif de la double liaison et du groupe hydroxyle s'accompagne de deux effets sur la bande caractéristique de la forme « liée » :

a. diminution de son intensité, traduisant une diminution de la proportion de forme « liée » par rapport à la forme « libre »;

b. accroissement du déplacement Δν de cette bande par rapport à celle de la forme « libre » (ou à celle d'un alcool saturé) :

Position de la double liaison....	α, β	β, γ	γ, δ
Δν (cm⁻¹)	1 à 2	25 à 45	60

Ce second effet suggère que l'énergie de la liaison OH-électrons π est d'autant plus grande que la double liaison est plus loin du groupe fonctionnel (4), et l'examen de la géométrie moléculaire rend cette hypothèse vraisemblable : l'hydrogène fonctionnel se présente beaucoup plus favorablement par rapport à l'orbitale π dans un alcool β, γ-éthylénique, par exemple, que dans un alcool α, β-éthylénique.

Nous avons cherché à chiffrer l'énergie de liaison dans chaque cas, à partir des modifications subies par le spectre infrarouge en fonction de la température, qui correspondent à une variation de la proportion relative des formes « liée » et « libre ».

Le calcul de l'enthalpie de liaison a été fait à partir de la relation

$$\log_e K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R},$$

où K représente le rapport des concentrations des deux formes « liée » et « libre », et qui peut encore s'écrire

$$\log_e \left(\frac{A_l}{A_l}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \left(\frac{\Delta S}{R} - \log_e a\right),$$

A_i et A_l représentant les intensités intégrées des bandes relatives respectivement à la forme « liée » et à la forme « libre », et a étant le rapport a_l/a_i des intensités propres d'absorption, ramenées à une mole, des formes « libre » et « liée ».

La pente de la droite $\log_e A_i/A_l = f(1/T)$ permet donc de calculer ΔH, et l'on trouve les résultats suivants :

Position de la double liaison....	α, β	β, γ	γ, δ
$-\Delta H$ (kcal/mole)............	$0,8 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$

En ce qui concerne les *alcools* α, β-*éthyléniques*, deux raisons permettent de penser que la valeur trouvée (pour des alcools primaires auxquels seuls la méthode est applicable) est trop forte :

a. On a admis, pour faire ce calcul, que le rapport des aires des bandes I et II [1] représente bien le rapport des concentrations en forme « libre » et « liée »; or, il peut exister une certaine proportion de forme II « libre », de sorte que le rapport A_I/A_{II} peut être légèrement plus petit que le rapport « forme libre »/« forme liée ».

b. Il convient, d'autre part, de retrancher de la valeur trouvée l'énergie conformationnelle correspondant au passage du conformère I au conformère II, qu'on trouve de même signe et égale à $0,5 \pm 0,1$ kcal/mole, par l'examen, dans les mêmes conditions, du spectre d'alcools primaires saturés.

L'énergie de liaison ne serait donc, en définitive, que de $0,3 \pm 0,2$ kcal/mole.

L'énergie de liaison trouvée pour les *alcools* β, γ-*éthyléniques* est, au contraire, vraisemblablement trop faible car, dans la conformation favorable à l'établissement de la liaison OH-électrons π, la molécule comporte quatre atomes d'hydrogène qui sont presque éclipsés [portés par les carbones C(OH) et C(α)].

L'énergie de liaison « apparente » est donc diminuée de l'énergie « absorbée » par le rapprochement de ces atomes d'hydrogène, qu'il n'est pas possible d'évaluer avec une précision acceptable.

Il se trouve donc bien confirmé que la liaison formée entre l'hydrogène fonctionnel et les électrons π est d'autant plus forte que la double liaison est plus loin du groupe OH; dans le cas des alcools α, β-éthyléniques, en particulier, cette interaction est extrêmement faible, ce qui explique les effets très peu sensibles sur le spectre infrarouge.

La diminution de l'intensité de la bande correspondant à la forme « liée » peut être attribuée à l'évolution défavorable du facteur entropique : plus les deux groupements concernés sont éloignés l'un de l'autre dans la chaîne carbonée, plus grand est le nombre de liaisons qui doivent prendre une conformation déterminée, favorable à leur rapprochement dans l'espace,

donc plus faible est la probabilité de ce rapprochement; le terme a de la relation ci-dessus ne peut être évalué, de sorte qu'il n'est pas possible de calculer la valeur de ΔS.

(*) Séance du 13 mai 1963.

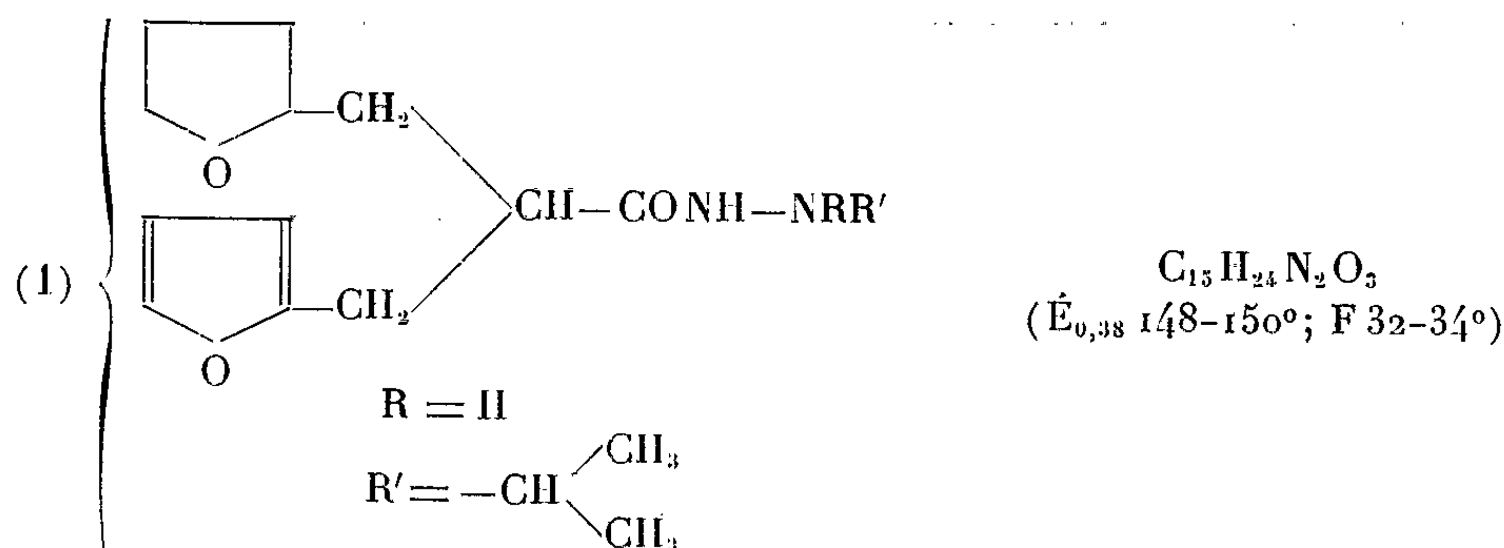
(1) P. ARNAUD et Y. ARMAND, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1426.
(2) P. ARNAUD et Y. ARMAND, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1547.
(3) P. ARNAUD et Y. ARMAND, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1718.
(4) R. M. BADGER, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 288.

(*Faculté des Sciences de Grenoble.*
Laboratoire de Chimie organique, rue François Raoult.)

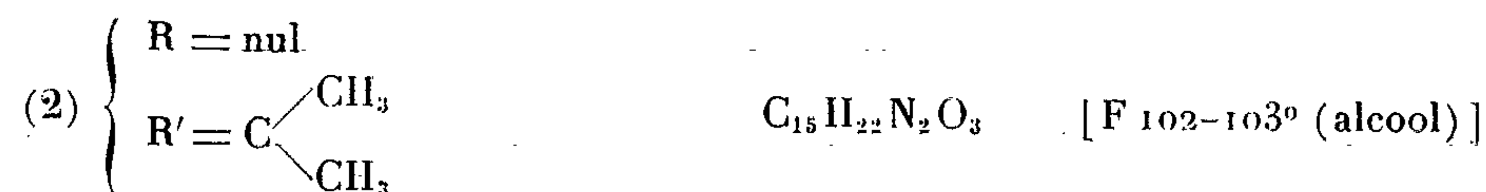
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrazines substituées.* Note (*) de M. **Étienne Szarvasi**, Mlle **Liliane Neuvy** et M. **Louis Fontaine** [1], présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse et étude pharmacodynamique de nouvelles hydrazines portant un substituant β-tétrahydrofuryl β′-furyl-isobutyrique sur l'azote-1 et une chaîne aliphatique variable sur l'azote-2.

Nous avons décrit récemment [2] un certain nombre d'hydrazines substituées que nous avons étudiées en tant qu'inhibiteurs de la monoaminooxydase. Une catégorie de produits contenant dans leurs molécules à la fois des noyaux tétrahydrofurannique et furannique, mérite d'être traitée à part. La [β-tétrahydrofuryl β′-furyl-isobutyryl]-1 [isopropyl]-2 hydrazine :

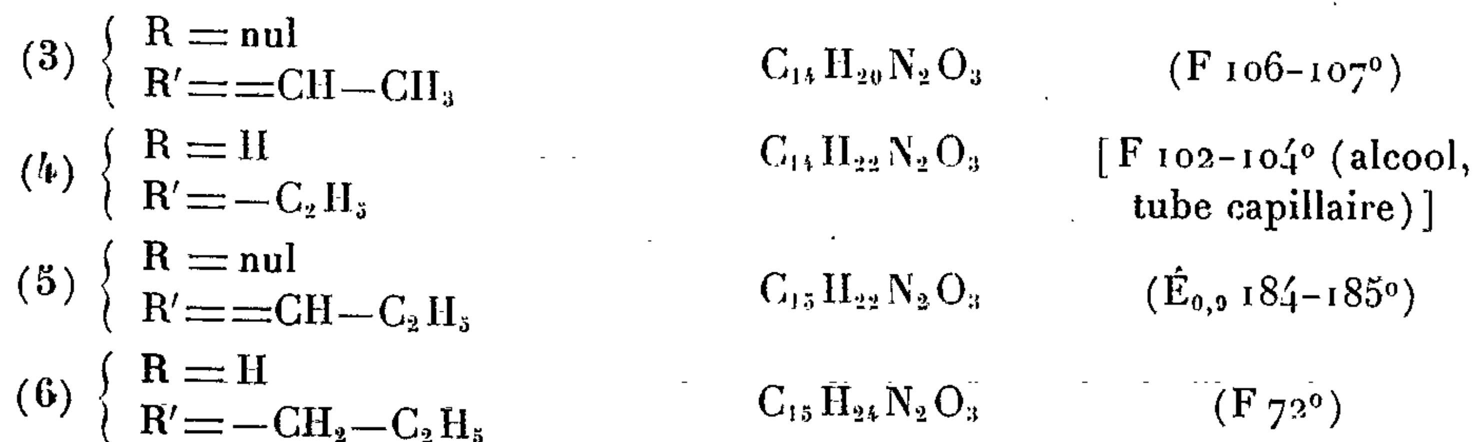


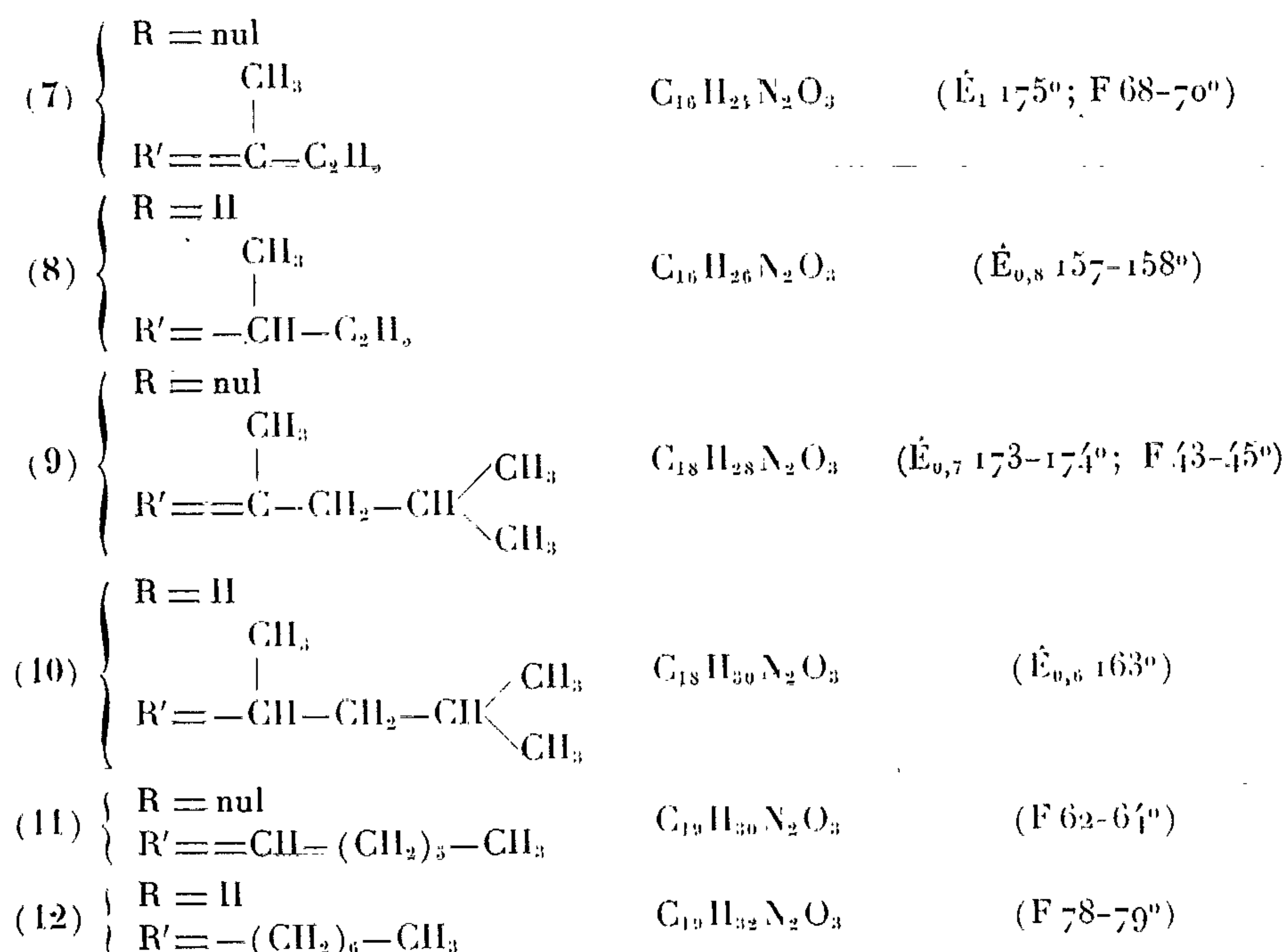
totalement inactive comme inhibiteur de la monoaminooxydase, manifeste des propriétés hypnotiques lors des essais de toxicité sur la Souris. Le dérivé isopropylidène correspondant :



étudié à la suite de cette constatation, possède une activité tranquillisante.

Ceci nous a incités à varier la longueur et la forme de la chaîne alcoyle fixée sur l'azote-2 et nous avons obtenu les produits ci-dessous :





(7)	R = nul ; R' = =C(CH$_3$)—C$_2$H$_5$	$C_{16}H_{24}N_2O_3$	(É$_1$ 175°; F 68-70°)
(8)	R = H ; R' = —CH(CH$_3$)—C$_2$H$_5$	$C_{16}H_{26}N_2O_3$	(É$_{0,8}$ 157-158°)
(9)	R = nul ; R' = =C(CH$_3$)—CH$_2$—CH(CH$_3$)$_2$	$C_{18}H_{28}N_2O_3$	(É$_{0,7}$ 173-174°; F 43-45°)
(10)	R = H ; R' = —CH(CH$_3$)—CH$_2$—CH(CH$_3$)$_2$	$C_{18}H_{30}N_2O_3$	(É$_{0,6}$ 163°)
(11)	R = nul ; R' = =CH—(CH$_2$)$_5$—CH$_3$	$C_{19}H_{30}N_2O_3$	(F 62-64°)
(12)	R = H ; R' = —(CH$_2$)$_6$—CH$_3$	$C_{19}H_{32}N_2O_3$	(F 78-79°)

La matière première pour la préparation des produits de cette série est l'hydrazide β-tétrahydrofuryl β'-furyl-isobutyrique :



(13) R et R' = H $C_{12}H_{18}N_2O_3$ (F 66-68°)

qu'on condense avec un dérivé carbonyle, convenablement choisi, pour obtenir l'hydrazone. Celle-ci fournit, par hydrogénation catalytique, l'hydrazine correspondante.

Outre les propriétés hypnotique et tranquillisante des produits n°s 1 et 2, une activité psycholeptique est constatée lorsque la chaîne alcoyle est propyle (n° 6) ou méthyl-1 propyle (n° 8). Les autres produits de la série sont inactifs.

Partie expérimentale [3]. — *β-tétrahydrofuryl β'-furyl-isobutyryl-hydrazide* (n° 13). — On chauffe à reflux, pendant 16 h : 11,9 g (mol/20) β-tétrahydrofuryl β'-furyl-isobutyrate de méthyle, 10 g (mol/5) hydrate d'hydrazine, 12 ml d'isopropanol et 0,2 ml d'acide acétique. Évaporation des produits volatils sous vide. Le résidu visqueux dispersé sous éther cristallise. Rdt = 10 g = 84 %, cristaux blancs. Purification par recristallisation dans de l'acétate d'éthyle.

[*β-tétrahydrofuryl β'-furyl-isobutyryl*]-1 [*isopropylidène*]-2 *hydrazine* (n° 2). — Le produit brut obtenu ci-dessus est traité par deux fois avec 40 ml d'acétone à reflux pendant une demi-heure. Après évaporation de l'acétone et séchage à l'air, rendement quantitatif en un produit rose. Après trois recristallisations dans l'alcool, cristaux blancs.

[*β-tétrahydrofuryl β'-furyl-isobutyryl*]-1 [*isopropyl*]-2 *hydrazine* (n° 1). — On hydrogène, dans un autoclave de 1 l : 83,5 g (mol/3,33) [β-tétrahydro-

furyl β′-furyl-isobutyryl]-1 [isopropylidène]-2 hydrazine, dans 420 ml d'alcool, en présence de 10 g de nickel de Raney; température : 80-90°; pression : 100 kg. Traitement usuel, suivi de distillation. Rdt 93 %. Liquide incolore, visqueux, $É_{0,38}$ 148-150°; se solidifie à la température ambiante.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Guy Putavy.

(2) E. Szarvasi, L. Neuvy et L. Fontaine, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3313.

(3) *Sauf indication contraire* :

a. les solvants de recristallisation sont l'acétate d'éthyle ou un mélange d'acétate d'éthyle-hexane;

b. les points de fusion sont déterminés au microscope à platine chauffante.

(115, *avenue Lacassagne, Lyon*, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'acide benzylidènecyanacétique : réactivité vis-à-vis de l'acétophénone.* Note (*) de M. **Paul Cordier** et Mlle **Édith Brändli**, présentée par M. Marcel Delépine.

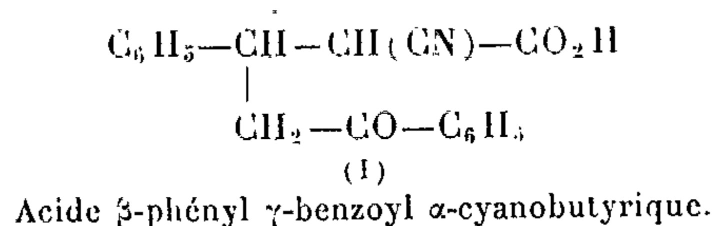
L'acétophénone se condense avec l'acide benzylidènecyanacétique selon une réaction du type Michaël pour donner un nitrile acide δ-cétonique hydrolysable en acide δ-cétonique; sous l'action de l'acide sulfurique concentré le nitrile donne par cyclisation un acide cétodiphényltétrahydropyridinique.

Au cours de travaux antérieurs l'un de nous a montré avec Mlle Meszaros les possibilités de condensation de l'acide benzylidènecyanacétique avec la cyclohexanone [1] et avec l'acide phénylpyruvique [2].

Nous nous sommes proposé d'examiner le comportement du même acide cyané éthylénique vis-à-vis de l'acétophénone.

1. Nous avons constaté que le sel de potassium de l'acide benzylidène-cyanacétique se condensait avec l'acétophénone selon une réaction d'addition nucléophile de la cétone, c'est-à-dire selon le type Michael, la réaction est effectuée en milieu hydroéthanolique en présence de potasse (concentration en alcali libre : 4 % environ); le mélange est abandonné 4 jours à la température ordinaire (18 à 20°C), au bout de ce temps apparaît un composé cristallin séparé par filtration, il s'agit de la benzylidènediacétophénone F 85° que nous avons reproduite par synthèse; ce composé se forme aux dépens de petites quantités d'aldéhyde benzoïque, provenant d'une décomposition partielle de l'acide benzylidènecyanacétique, qui se condense avec l'acétophénone en milieu alcalin. Le filtrat après dilution aqueuse et acidification chlorhydrique est repris par l'éther, la phase éthérée séparée est épuisée par une solution bicarbonatée; on obtient par acidification du liquide aqueux un précipité liquide épais qui est isolé dans l'éther; l'évaporation du solvant laisse un résidu sirupeux. Ce produit est traité par le benzène, ce qui permet l'élimination de petites fractions d'acide benzylidènecyanacétique insoluble; une nouvelle évaporation du solvant après filtration donne un produit incristallisable.

Ce composé répond analytiquement à la structure d'un acide nitrile δ-cétonique (I) résultant de l'union équimoléculaire de l'acide benzylidènecyanacétique et de l'acétophénone :



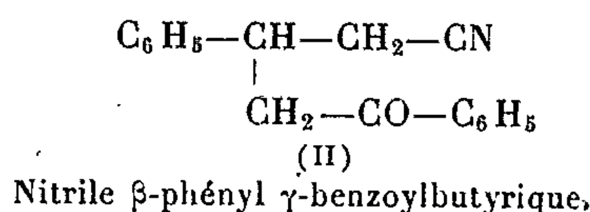
Acide β-phényl γ-benzoyl α-cyanobutyrique.

P. M. (acidimétrie) : 296; théorie pour $C_{18}H_{15}O_3N$: 293.

Analyse centésimale : trouvé %, C 73,29; H 5,48; N 4,27; théorie %, C 73,70; H 5,15; N 4,77.

Semicarbazone F 122-124°, P. M. (acidimétrie) : 348, calculé pour $C_{19}H_{18}O_3N_4$, 350. Le spectre infrarouge montre, contrairement à ce qui avait été observé sur les composés obtenus avec la cyclohexanone [1] et l'acide phénylpyruvique [2], la bande caractéristique du groupement CN à 2 230 cm^{-1}.

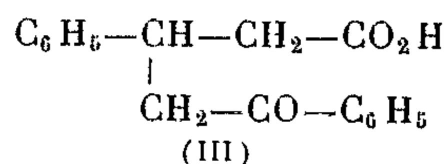
2. Par chauffage à 200° le produit perd CO_2 et donne le nitrile δ-cétonique (II) F 76° :



Nitrile β-phényl γ-benzoylbutyrique.

Le spectre infrarouge montre également la bande à 2 230 cm^{-1} correspondant au groupement CN.

3. Par hydrolyse acétochlorhydrique à 100° de l'acide nitrile cétonique (I) et du nitrile cétonique (II) pendant 3 h, nous avons obtenu l'acide β-phényl γ-benzoylbutyrique (III) F 158°, composé décrit dans la littérature [3] :

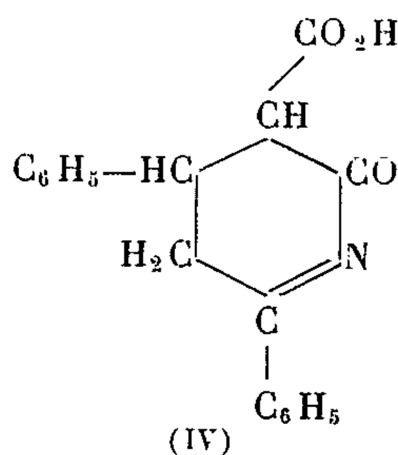


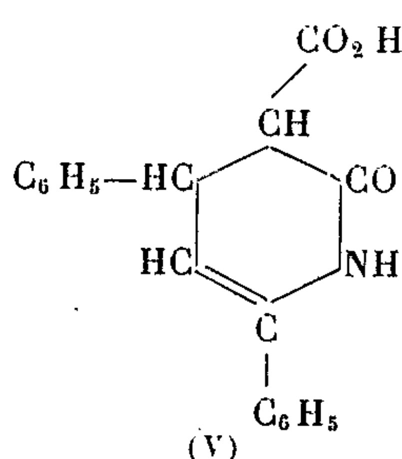
P. M. (acidimétrie) : 267; théorie pour $C_{17}H_{16}O_3$: 268.

Nous avons reproduit l'acide (I) par la synthèse [4] indiquée dans la littérature : condensation du cyanacétate de méthyle avec la benzylidèneacétophénone en présence de méthylate de sodium et saponification de l'ester obtenu. Le produit isolé est identique au composé (I); de même, la décarboxylation conduit au même nitrile δ-cétonique [4], F 76°.

4. L'acide nitrile cétonique (I) traité par l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire pendant 30 mn donne, après addition d'eau, un acide $F_{déc}$ 150°.

L'analyse de ce composé répond à la structure cyclique (IV) ou (V) d'une céto-2 diphényl-4.6 tétrahydropyridine carboxylique-3; ce composé signalé [5] dans la littérature a été obtenu par saponification de l'ester méthylique correspondant, lui-même préparé par action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique sur l'ester méthylique de l'acide β-phényl γ-benzoyl α-cyanobutyrique :



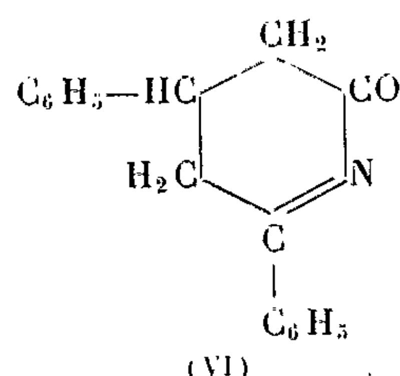


P. M. (acidimétrie) : 292; théorie pour $C_{18}H_{15}O_3N$: 293.

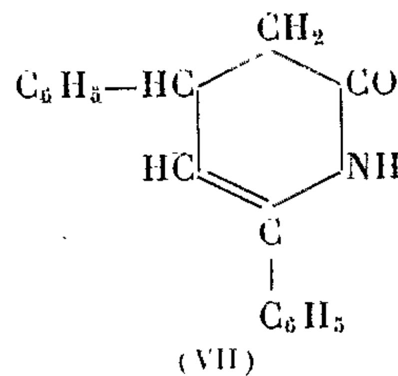
Analyse centésimale : calculé %, C 73,7; H 5,11; N 4,73; trouvé %, C 73,17; H 5,15; N 4,84.

Ce composé réduit le permanganate de potassium en milieu bicarbonaté, il donne en solution éthanolique une légère coloration rouge avec le chlorure ferrique. Cette réaction de cyclisation est à rapprocher de celle que nous avons indiquée dans les cas des produits de condensation de l'acide benzylidènecyanacétique avec la cyclohexanone [1] et avec l'acide phénylpyruvique [2].

Ce dernier corps (IV) ou (V) se décarboxyle à 80° en donnant une céto-2 diphényl-4.6 tétrahydropyridine (VI) ou (VII) F (éther) 124°, composé signalé également dans la littérature [5].



(VI)



(VII)

Analyse centésimale : trouvé %, C 81,63; H 6,07; N 5,46; théorie % pour $C_{17}H_{15}ON$, C 81,92; H 6,06; N 5,62.

(*) Séance du 13 mai 1963.

[1] P. Cordier et M. Meszaros, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1125.

[2] P. Cordier et M. Meszaros, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2267.

[3] Kohler, *Amer. Soc.*, 37, 1915, p. 389.

[4] Kohler, Graustein et Merill, *Amer. Soc.*, 44, 1922, p. 2541.

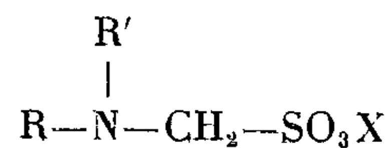
[5] Kohler, Graustein et Merill, *Amer. Soc.*, 44, 1922, p. 2544.

(Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie de Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminométhane-sulfonates et sulfinates cyclohexaniques.* Note (*) de MM. **Léon Fonzes** et **François Winternitz**, transmise par M. Max Mousseron.

Le phénomène de détoxification des agents chimiothérapiques, comportant une fonction basique, par passage aux aminométhanesulfonates et sulfinates correspondants, est depuis fort longtemps connu (1). La diminution de toxicité a été interprétée comme étant due au changement de signe de l'ion organique (2). Très récemment, une chute de toxicité considérable a été constatée à propos de la kanamycine par l'obtention de sels d'aminométhane-sulfonates et sulfinates de cet antibiotique (3). Dans ce dernier cas, comme il s'agit de fonctions aminoalcool trans, nous nous sommes proposé d'étudier la synthèse et les propriétés d'aminométhane-sulfonates et sulfinates dérivant d'aminoalcools de la série cyclohexanique.

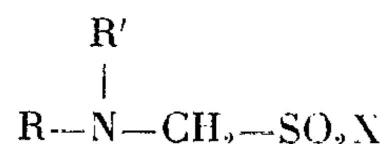
Nous avons réalisé la synthèse des dérivés aminométhanesulfoniques suivants :



où

R = Cyclohexyl	R' = H	X = Na ou H
Cyclohexanol-2 cis et trans	H ou CH_3	Na ou H
Aminométhylcyclohexanol-2 trans	H	Na ou H
Chloro-2 cyclohexane cis	H	Na ou H

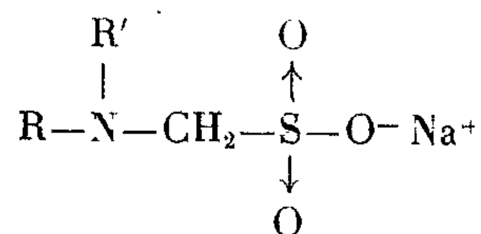
ainsi que des dérivés aminométhanesulfiniques suivants :



où R et R' sont identiques aux précédents, X = Na pour tous les composés et X = Na ou H pour R = cyclohexyl.

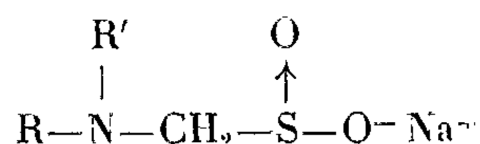
Ces composés sont obtenus par la réaction générale de la rongalite ou de la combinaison bisulfitique du formol sur les aminoalcools. Les acides sont obtenus par voie directe ou par acidification des sels de sodium (4).

Par spectrographie infrarouge nous avons pu mettre en évidence la structure suivante pour les aminométhanesulfonates de sodium



Ils donnent, en effet, les absorptions caractéristiques des groupements —SO_3^- entre 1 180 et 1 255 cm^{-1} et entre 1 035 et 1 070 cm^{-1}, et ils montrent la présence d'une liaison C—S aux environs de 780 cm^{-1} (5) (pastille KBr).

Les aminométhanesulfinates de sodium ont la structure

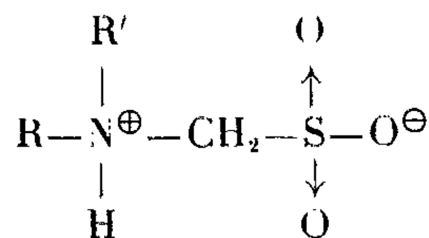


en accord avec les données spectrographiques qui montrent une absorption unique entre 1 015 et 1 025 cm^{-1} due à la vibration —S—O⁻ (6) et la



présence de la liaison C—S avec absorption à 765-775 cm^{-1}.

L'étude des acides (X = H) montre qu'ils ont une structure amphotère





donnant une absorption due à la présence de la vibration —S—O⁻.

La nature amphotère est particulièrement bien mise en évidence par les vibrations NH_2^+ (R' = H) et NH^+ (R' = CH_3) qui donnent les absorptions caractéristiques des sels d'amines entre 2 400 et 2 800 cm^{-1}. La forme NH_2^+ se distingue des acides sulfoniques à amine tertiaire NH^+ par une très forte intensité de la vibration de déformation de NH_2^+ à 1 580-1 610 cm^{-1}, alors que la forme NH^+ ne donne aucune absorption.

Dans la région de 3 000 à 3 500 cm^{-1}, les fortes absorptions dues aux NH et OH associés montrent qu'il n'y a pas eu cyclisation entre les fonctions acide et alcool.

Le caractère amphotère des acides aminométhanesulfoniques en solution aqueuse est également prouvé par l'étude potentiométrique, qui montre qu'en fonction de la température seule la courbe de dosage par la soude varie (7).

A partir de ces courbes de neutralisation, nous avons calculé le pK_2 des fonctions amines. La valeur de ces pK_2 montre que la présence de la fonction aminométhanesulfonique diminue de façon considérable la basicité de la fonction amine puisqu'on note une chute de l'ordre de 4 unités de pK_2 entre l'amine et son acide méthanesulfonique.

	R'.	C %.	H %.	N %.	F (°C).	pK_2.
Cyclohexyl	H	43,30	7,60	7,15	170	6,55 (20°C)
Cyclohexanol-2 trans	H	39,20	7,03	6,62	133-135	5,45 (25°C)
» cis	H	40,35	6,84	6,53	175	(Insoluble)
» trans	CH_3	42,62	7,57	6,11	133-136	5,70 (20°C)
» cis	CH_3	43,11	7,90	6,47	128-129	5,52 (4°C)
Aminométhylcyclohexanol-2 trans	H	43,50	7,54	5,81	105-110	6,03 (20°C)
Chloro-2 cyclohexane cis	H	36,12	5,94	5,98	142-144	5,02 (20°C)

Les aminométhanesulfonates de sodium traités par un cyanure alcalin selon la méthode de Bucherer ([8]) conduisent facilement aux nitriles correspondants (R) (R') N—CH_2—C≡N, identifiés par leurs chlorhydrates. Cette réaction est probablement due à l'équilibre du méthanesulfonate en solution aqueuse avec (R) (R') N^+=CH_2 ([9]), forme mésomère du carbonium (R) (R') N—CH_2^+.

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) W. LOGEMANN et G. P. MIORI, *Arz. Forsch.*, 5, 1955, p. 213.

([2]) BERSIN, in *Ion Exchangers in Organic Chemistry and Biochemistry*, Interscience Publication, New-York, 1957.

([3]) J.-R. BOISSIER, J. PHILIPPE, F. ZUCKERKANDL, B. ORES, J. TEILLON, C. DUMONT et Mlle Y. BOILOT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1415.

([4]) L. FONZES, *Thèse Doctorat ès sciences*, Montpellier, 1963.

([5]) A. SIMON et H. KRIEGSMANN, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1718, 1883, 2378 et 2390.

([6]) S. DETONI et H. HADZI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3163.

([7]) L. J. HARRIS et T. W. BIRCH, *Biochem. J.*, 24, 1930, p. 1080.

([8]) H. BUCHERER, *Ber. Chem. Ges.*, 37, 1904, p. 2825.

([9]) P. LE HÉNAFF, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3090.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

GÉOLOGIE. — *Observations sur les microfaciès d'affleurements éocènes classiques nord-aquitains.* Note (*) de Mme **Chantal Puechmaille** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'examen des microfaciès de certaines des formations classiques du Médoc et du Blayais permet de préciser les conditions paléogéographiques ayant présidé à la genèse des différentes phases sédimentaires représentées.

Au Nord de Bordeaux, de part et d'autre de la vallée de la Gironde, certains affleurements éocènes du Médoc et du Blayais sont cités dans la littérature géologique aquitaine (1), (2) sous diverses appellations ne traduisant qu'une localisation précise et limitée dans l'espace. Celles-ci, devenues classiques avec les années, ont été insensiblement dotées d'une signification stratigraphique pratique. En fait, une étude approfondie des microfaciès révèle que ces dénominations restrictives utilisées couramment désignent des sédiments hétérogènes composés de niveaux souvent différents, s'intégrant dans les phases successives d'une lithogenèse bien définie.

Sur la rive gauche, en Médoc, en premier lieu, un niveau induré appartenant à la formation dite des « marnes de Blaignan » se présente comme une biomicrite riche en petits Foraminifères calcaires, mais assez pauvre en Miliolidæ. Puis le « calcaire de Saint-Estèphe » est représenté par une biomicrite grossière renfermant quelques grands Miliolidæ, des *Valvulina* et des *Lituonella*, et témoignant de conditions calmes de sédimentation. Le « calcaire de Saint-Yzans » est plus hétérogène que le précédent et possède tous les caractères d'une calcarénite grossière. Le ciment est spathique, riche en Miliolidæ (*Pyrgo*, *Quinqueloculina*), *Orbitolites* rares, *Elphidium* et *Lockhartia* fréquents, et renferme des plages sphériques de micrites avec d'abondants petits Rotaliidæ à test mince. Ce faciès se retrouve identique dans la partie supérieure de la formation de Couquèques, au sein d'un calcaire fin grumeleux, très argileux. Le sédiment carbonaté du calcaire de Saint-Yzans est d'ailleurs formé à partir d'unités intraclastiques comparables à celles qui constituent la totalité du niveau supérieur du « calcaire de Couquèques ». Les conditions de sédimentation peuvent alors être précisées : les courants du fond sont suffisamment énergiques pour permettre non seulement le dépôt des biomicrites arrachées aux sédiments voisins, mais aussi pour triturer les organismes déjà déposés. Le calcaire de Saint-Yzans se révèle donc être un horizon de remaniement qui ne se différencie par aucun caractère original et se traduit simplement dans la sédimentation par un agencement nouveau d'éléments anciens. Par ailleurs, ce microfaciès se retrouve également à la base de l'affleurement du bois des Fosses à Civrac où il est surmonté par une biomicrite qui rappelle le calcaire de Saint-Estèphe.

Du point de vue de la stratigraphie, il devient possible, en Médoc, de justifier l'établissement de synchronismes. Le calcaire supérieur de Couquèques et le calcaire inférieur du bois des Fosses sont corrélables et précèdent la mise en place du calcaire de Saint-Yzans. L'un et l'autre, par leur caractère de biomicrite, traduisent essentiellement un milieu calme de fin de cycle. En revanche, le calcaire de Saint-Yzans résulte d'un regain d'activité des courants et bien que peu original, témoigne d'un brusque changement dans les modalités sédimentaires par rapport aux niveaux de Couquèques et du bois des Fosses. Le calcaire marneux supérieur de ce dernier affleurement paraît équivalent du calcaire de Saint-Estèphe pris ici comme type. L'évolution lithologique se traduit donc de la manière suivante : à la base, une biosparite à gravelles riche en particules argileuses (bien représentée à la base des carrières de Couquèques); au-dessus, un niveau médian matérialisé par un calcaire gravelo-grumeleux à caractère intermédiaire; enfin, le sommet constitué par une biomicrite riche en argiles.

En conséquence, les caractéristiques sédimentaires des horizons rencontrés résultent des effets surtout dynamiques d'un milieu marin en continuelle évolution. En premier lieu, les calcaires de Couquèques et du bois des Fosses témoignent de courants efficaces et constants. Ensuite, ces conditions se modifient, les courants devenant plus violents, facilitent le dépôt des intraclastes (calcaire de Saint-Yzans). Enfin, le calcaire de Saint-Estèphe traduit un milieu moins dynamique caractérisé par une absence de courant favorisant une sédimentation très active en eau calme. De telles conditions ne semblent pas modifier le milieu biologique qui reste pratiquement inchangé. Seul le pourcentage des Miliolidæ diminue au fur et à mesure que le fond marin s'enrichit en argiles.

Des observations semblables peuvent être recueillies sur la rive droite de la Gironde, au Sud - Sud-Est de l'ensemble géographique précédent. La coupe de la citadelle de Blaye définie dans la littérature géologique sous la dénomination unique de « calcaire de Blaye » et correspondant en fait à un seul horizon grossier, révèle l'existence de trois couches calcaires superposées séparées par deux lits marneux. Ces trois horizons peuvent être nettement distingués à l'observation microscopique : le calcaire de base est graveleux, marneux, glauconifère et possède quelques grains quartzeux très rares, des Miliolidæ, *Orbitolites*, *Kathina* et des Alvéolines; au-dessus, le calcaire médian est plus grossier, gréseux, à ciment de calcite microcristalline, pétri de Miliolidæ (*Fabularia*), *Orbitolites* rares, *Valvulina*, *Lockhartia*, mais ne renfermant pas d'Alvéolines; enfin, le calcaire gravelo-gréseux sommital montre une association faunistique peu différente (disparition de *Fabularia*) en même temps qu'une diminution progressive des détritiques. Ce dernier niveau est celui qu'on retrouve à la carrière de l'octroi de Blaye et à Plassac-le-Chay, où il est dépourvu de grains de quartz.

Du point de vue de la microfaune, l'ensemble ne paraît pas présenter de différences majeures, tandis que du point de vue sédimentaire la nature du ciment permet en particulier de différencier le banc médian du banc sommital. Argileux, dolomitique ou microcristallin dans la couche médiane, il est spathique dans l'horizon supérieur. Il est donc permis de penser que le milieu générateur était soumis à des conditions physiques légèrement différentes, le ciment spathique étant ainsi mis en place en milieu de grande activité. Le ciment microcristallin, lui, témoigne de modifications secondaires dans un environnement plus calme et plus riche en particules argileuses.

En conclusion, l'étude des différents bancs calcaires ainsi décrits et relevés uniquement en affleurements nous autorise à émettre quelques observations sédimentologiques. Une première phase sédimentaire est représentée essentiellement dans le Blayais, tant à Blaye, à la citadelle, qu'à l'octroi et aussi à Plassac-le-Chay. Elle est caractérisée par des dépôts littoraux plus riches en détritiques siliceux à Blaye qu'à Plassac. Il est d'ailleurs possible d'y distinguer deux phases mineures dont le trait essentiel est de présenter une diminution progressive du pourcentage des grains quartzeux de la base au sommet des bancs gréseux de la citadelle et de l'octroi. Une seconde phase sédimentaire n'est repérable que dans le Médoc. Elle est figurée par le calcaire inférieur de Couquèques, se poursuit par le calcaire de Saint-Yzans (Couquèques et bois des Fosses) et enfin se termine par le calcaire de Saint-Estèphe et les marnes de Blaignan.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) F. DAGUIN, Hermann et Cie, Paris, 1948, 232 pages.

(2) A. FABRE, *Thèse Sciences*, Bordeaux, 1939.

(3) R. FOLK, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 43, n° 1, 1959, p. 1-38.

(*Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *L'âge du dernier Pluvial saharien. Essai sur la flore d'un épisode lacustre.* Note (*) de M[lle] **Françoise Beucher** et M. **Georges Conrad**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une récente détermination de l'âge absolu d'un horizon ligniteux inclus dans la terrasse du Quaternaire récent de l'oued Saoura (Sahara nord-occidental) nous permet de dater avec une bonne approximation le début de la sédimentation du dernier Pluvial saharien et de préciser grâce à la Palynologie la composition de la flore d'un épisode lacustre.

Le niveau de lignite inclus dans les sables gris vert de la terrasse saourienne ([1]) a été mis en évidence à la faveur du creusement d'un puits dans la palmeraie de Bou Hadid (Saoura, lat. : 29°52′ N; long. : 1°50′ W; alt. : 460 m). La terrasse saourienne a une puissance de 25 à 30 m et ce niveau se trouve au cinquième inférieur de la formation. La figure 1 A précise cet emplacement sur une coupe transversale de l'oued Saoura qui montre les deux terrasses emboîtées visibles aux environs de Bou Hadid : terrasse saourienne Q^{1a} avec deux paliers d'érosion Q^{1b} et Q^{1c} et terrasse guirienne Q^2 datant du dernier Humide d'âge néolithique. Ces terrasses reposent, selon les lieux considérés, sur le Paléozoïque (ici Carbonifère tournaisien) ou sur la hammada mio-pliocène érodée. A l'Est, les dunes du Grand Erg occidental se sont avancées sur le haut niveau de la terrasse saourienne à une période récente.

Le niveau de lignite (échantillon E 10) a un âge absolu de 20 000 ± 1000 ans ([2]) et il surmonte environ 5 à 6 m de sables saouriens. Le cycle saourien a débuté par le recreusement de la vallée jusqu'aux formations paléozoïques; puis s'est poursuivi pendant une longue période correspondant à la mise en place des 30 m de sables gris vert de la terrasse saourienne. On peut raisonnablement estimer que ce cycle a commencé il y a 25 000 ans pour s'achever il y a environ 8 000 ans ([3]), le dernier cycle de faible importance correspondant au recreusement de cette terrasse et aux dépôts guiriens Q^2 emboîtés.

Le niveau ligniteux (*fig.* 1 C) d'une puissance de 60 cm paraît être dû au développement sur place d'une végétation herbacée spécialisée (*Typha*, *Potamogeton*, Cypéracées) et à l'apport par flottage d'un matériel ligneux, témoin d'une végétation arborescente. Ce lignite repose en continuité sur un sol marécageux et l'ensemble de la couche organique représente 1,50 m.

L'examen des sables (*fig.* 1 B) montre la ressemblance, pour ne pas dire l'identité, des échantillons situés à 8,50 et 9,50 m, c'est-à-dire dans la couche ligniteuse et au-dessous de cette couche. Ce sont des sables fluviatiles fins à deux maximums, caractéristiques de ce Pluvial ([4]). Les seules différences sont décelées grâce à un examen morphoscopique des grains de quartz.

Dans une couche ligniteuse, les grains ne sont pas usés alors que les sables du niveau inférieur appartiennent à trois catégories : non usés, émoussés luisants et ronds mats plus rares :

E 11 (sable situé à 6,50 m) : q^1, 0,182 mm; médiane, 0,145 mm; q^3, 0,126 mm;
E 9 (sable situé à 8,50 m) : q^1, 0,151 mm; médiane, 0,116 mm; q^3, 0,083 mm;
E 2 (sable situé à 9,50 m) : q^1, 0,151 mm; médiane, 0,115 mm; q^3, 0,083 mm.

L'échantillon situé à 6,50 m au-dessus du lignite paraît correspondre au même type de sédiment, mais un peu plus grossier (disparition du lac), ayant subi une action éolienne

nette qui se traduit par un redressement de la courbe cumulative, la disparition du maximum dans les fins, une augmentation du nombre des grains de quartz ronds mats, la catégorie non usée n'étant plus que très faiblement représentée.

C'est la première manifestation de ces petites alternances « phase sèche-phase humide » qui s'observe dans les niveaux supérieurs du cycle saourien. Les niveaux de « gô » (encroûtement gréso-calcaire sonore à aspect de tuile), intercalés dans les sables et les termitières fossiles ([5]) suggèrent ces répétitions.

L'analyse pollinique a été faite sur le niveau ligniteux après traitement des échantillons suivant la technique chimique utilisée par A. Pons et P. Quezel ([6]). Les résultats sont résumés dans le tableau suivant qui fait apparaître la composition botanique par le nombre des pollens comptés dans chaque famille ou genre identifiés.

Pollens.	E 8 (8,20-8,40 m).	E 9 (8,40-8,60 m).	E 10 (8,60-8,80 m).
Salix sp	–	3	14
Tilia cordata	1	–	–
Quercus suber	1	–	–
Alnus sp	–	1	–
Pinus	2 (*P. halepensis*)	1	2
Typha angustifolia / Potamogétonacées	3	56	17
Cypéracées	5	29	6
Composées : *Artemisia*	4	31	30
Autres Composées	1	3	1
Chénopodiacées	3	28	34
Graminèes	13	40	16
Ephedra	–	5	1
Caryophyllacées	2	5	–
Ombellifères	–	1	2
Cf. Anacardiacées (*Rhus*?)	1	1	–
Cf. Rhamnacée	–	–	1
Indéterminables	4	11	25
Indéterminés	4	8	5

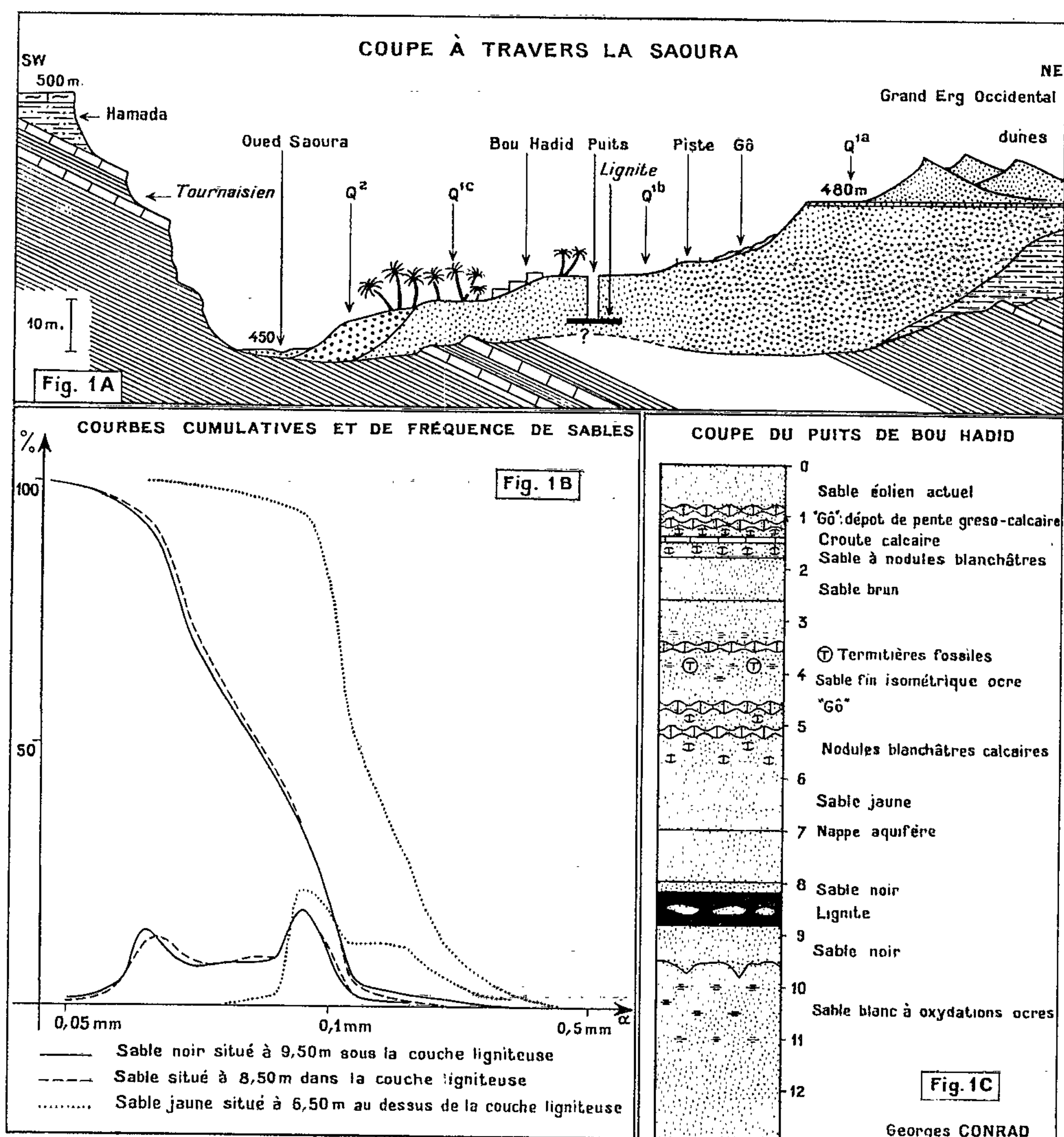
Cette analyse permet de dégager un certain nombre de conclusions :

1° L'existence à cette époque dans la Saoura, d'une végétation comptant des formes arborescentes, parmi lesquelles *Tilia*, actuellement disparu même d'Afrique du Nord, *Pinus* et *Quercus*, qu'on trouve en Afrique du Nord bénéficiant largement de l'influence méditerranéenne; *Alnus*, actuellement réfugié dans une zone côtière limitée. *Tilia*, *Alnus*, *Salix* sont présents à l'état fossile dans certaines formations quaternaires d'Afrique du Nord, du Sahara nord occidental et du Sahara central [([7]), ([8]), ([9])]. Notons le pourcentage faible (5 à 6 %) de ces essences arborescentes par rapport à celui des formes herbacées.

2° Dans cette flore herbacée bien représentée il est possible de distinguer deux types d'associations :

a. Une flore de caractère steppique groupant les nombreuses Composées (*Artemisia*), Chénopodiacées, Graminées, auxquelles se joignent de rares

Ephedra, quelques Caryophyllacées et Ombellifères. Le fait qu'*Artemisia* ne vive actuellement à l'état spontané, au Sahara, que dans les zones d'aridité atténuée suggère que la steppe s'est ici développée sous un climat plus clément que le climat d'aujourd'hui ([10]). La présence probable du genre *Vitis*, décelée par référence à des pollens de *Vitis vinifera*, précise, si la détermination est exacte, le caractère méditerranéen de cette flore



herbacée. A noter, la présence de restes macroscopiques de *Vitis ducellieri* dans la flore villafranchienne de Maison-Carrée (près d'Alger).

b. Un peu moins importante quantitativement, l'association de plantes d'eau : Typhacées, Potamogétonacées et Cypéracées, est très significative; elle constitue le témoignage de la présence d'une étendue marécageuse.

L'ensemble de ces observations permet de rattacher le climat qui régnait sur la zone nord saharienne il y a 20 000 ans à un climat tempéré méditerranée. La topographie étant déjà très proche de l'actuelle, les plateaux

hammadiens devaient être couverts d'une végétation steppique, avec une concentration floristique plus grande et des formes arborescentes dans les dépressions fermées (daïas), tandis que les oueds principaux et leurs affluents abritaient une flore herbacée et des formes arborescentes plus hygrophiles (*Salix*, *Alnus*).

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) H. ALIMEN, J. CHAVAILLON et G. CONRAD, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 5, 1959, p. 104; H. ALIMEN, J. CHAVAILLON et J. MARGAT, *Congrès préhist. Fr.*, 1959 (sous presse).

(2) La datation a été faite dans les services de M. Labeyrie, de Saclay et Gif-sur-Yvette par Mme Delibrias et M. Le Run qui ont adapté avec succès leurs méthodes à cet échantillon.

(3) Datation absolue du Néolithique saharien, 5 000 ans environ.

(4) H. ALIMEN, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 1957, n° 15.

(5) G. CONRAD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2089.

(6) A. PONS et P. QUEZEL, *Trav. Inst. Rech. Sahar.*, 16, 1957, p. 15-42.

(7) S. SANTA, *Lybica*, 6-7, 1958-1959, p. 37-77 et références bibliographiques.

(8) M. VAN CAMPO et R. COQUE, *Pollens et spores*, novembre 1960, II, n° 2.

(9) F. BEUCHER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2205.

(10) PH. GUINET, *Bull. Serv. Carte phytogéographique*, série A, III, 1958, fasc. 1.

(*Laboratoire de Géologie du Quaternaire, C.N.R.S., Bellevue et Centre de Recherches sur les Zones arides, C.N.R.S.*)

GÉOLOGIE. — *Les Mollusques du Bathonien-Callovien saumâtre du Moyen-Atlas (Maroc).* Note (*) de Mlle **Denise Mongin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Étude paléobiologique de 36 espèces de Mollusques à caractère euryhalin mettant en évidence le caractère lagunaire de certains niveaux du Jurassique moyen du Moyen-Atlas marocain, et observations écologiques nouvelles sur ces fossiles.

Dans les épaisses séries du Dogger du Moyen-Atlas, H. Termier ([1]) avait signalé des niveaux lagunaires à gypse et lignites dans la partie supérieure du Bathonien, « marquant ainsi le prélude à l'émersion du territoire ». Cet auteur et, plus tard, G. Gardet ([2]) avaient cité quelques espèces de *Protocardia* et des « *Astarte* » provenant des mêmes bancs.

En 1957, G. Choubert et A. Faure-Muret, pour des nécessités cartographiques, ont fait de très belles récoltes dans le Bathonien-Callovien des synclinaux de l'oued Serhina-El Mers, de Skoura et de Tilmirat ([3]). Ils ont bien voulu me confier l'étude des nombreux Mollusques recueillis par eux dans les niveaux saumâtres, avec ou sans gypse. J'y ai reconnu les espèces suivantes : *Nucula (Palæonucula) lacroixi* Flamand, *Nucula (Palæonucula) blanfordi* Cox, *Nucula (Palæonucula) waltoni* Mor. Lyc., *Nuculana (Præsacella) corneti* Chavan, *Nuculana lacryma* (Sow.), *Modiolus imbricatus* Sow., *Modiolus lonsdalei* Mor. Lyc., *Modiolus* cf. *giganteus* Quenst., *Isognomon (Mytiloperna) bathonicus* (Mor. Lyc.), *Isognomon (Mytiloperna) patchamensis* Cox, *Isognomon (Mytiloperna) marocanus* nov. sp., *Bakevellia waltoni* (Lyc.), *Gervillella acuta* (Sow.), *Gervillella elmersensis* nov. sp., *Lima subcardiiformis* Greppin, *Liostrea hebridica* (Forbes), *Lopha costata* (Sow.), *Trigonia douvillei* nov. sp., *Astarte* cf. *rayensis* Lor., *Astarte (Traustcholdia) cordata* (Trauts.), *Astarte (Traustcholdia) pumila* Sow., *Eomiodon fimbriatus* (Lyc.), *Eomiodon angulatus* (Mor. Lyc.), *Eomiodon baroni* (New.), *Eomiodon gardeti* nov. sp. (*Astarte* sp. Gard. Gér.), *Protocardia tikechkachensis* Flam., *Protocardia sislimanensis* Flam., *Cyrena* sp. (nov. sp.), *Tancredia* (?) *skouraensis* nov. sp., *Tancredia* cf. *gibbosa* (Lyc.), *Anisocardia davidsoni* (Lyc.), *Corbula lyrata* Sow. var. *besairiei* Nic., *Corbula* sp. (nov. sp.), *Nerita costifera* Piette, *Nerinella* aff. *funicula* (Desl.), *Procerithium pulchrum* Mor. Lyc., *Melanioptyxis* cf. *sharmanni* Rig. Sauv., *Fibula* aff. *multivoluta* (Piet.).

Cette macrofaune comprend sept espèces nouvelles sur 36 Mollusques, dont 25 environ n'avaient jamais été signalés au Maroc.

Les observations bioécologiques faites sur ces coquilles sont :

1° *Le caractère lagunaire de cette faune*, précisé par la présence des genres : *Eomiodon, Mytiloperna, Bakevellia, Nerinella, Modiolus, Lopha, Protocardia, Palæonucula, Corbula,* dont le caractère adaptatif aux milieux euryhalins n'avait pas encore été mis en évidence dans les fossiles juras-

siques. Cette comparaison a été faite avec les genres actuels vivant dans les étangs reliés à la mer, à salinité variable, dans les estuaires ou les deltas des fleuves ([3]).

Mais, la plupart de ces genres étant exclusivement fossiles, sauf les *Modiolus*, les *Corbula* et ler *Nerita*, les équivalences des coquilles marocaines ont été établies par leurs affinités spécifiques avec les Mollusques des autres gisements bathoniens saumâtres du monde. Ces affleurements sont : en Angleterre, les « Great Estuarine series » et les « *Fimbriata-waltoni* beds » de l'Oxfordshire; en Écosse, les « Estuarine series » de Skye et des Nouvelles-Hébrides; en France, les Bathonien à lignites de l'Indre et de l'Aveyron; en Afrique, le Bathonien moyen et supérieur de Madagascar, et en Inde, le Bathonien supérieur de Kuchh.

2° *Les modifications morphologiques des coquilles dues aux variations de salinité, de températures, d'éléments nutritifs et de courants dans les étangs.* Par exemple, l'ornementation des Lamellibranches est le plus souvent formée, *quel que soit le genre*, par des lamelles concentriques aiguës, droites, séparées par de larges intervalles. L'uniformité de cette costulation n'a pour le moment aucune explication. En outre, les coquilles sont très déformées, aplaties, mal fossilisées, de couleur noire, comme le milieu réducteur dans lequel elles sont mortes par asphyxie ([4]). Le cas le plus frappant est celui d'une *Corbula* dont une valve est complètement concave, fait tout à fait inhabituel. Les *Protocardia* et les *Eomiodon* subissent un polymorphisme si poussé qu'il pourrait faire croire à l'existence de plusieurs espèces, quand il n'y en a en réalité qu'une seule, basée sur de nombreux individus.

Ces déformations écologiques, déjà constatées chez les *Cardium* actuels, n'avaient jamais été soulignées dans les fossiles jurassiques. La taille des coquilles est également instable, soit plus grande, soit plus petite que celle du type de l'espèce.

Conclusions. — La présence de cette association de genres euryhalins appuyée par une abondance d'espèces et d'individus est nouvelle pour le Jurassique moyen marocain.

Il est intéressant aussi de noter l'importance bioécologique des Mollusques dans l'interprétation de certains sédiments rendus énigmatiques par l'absence d'organismes marins pélagiques ([5]).

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) H. TERMIER, *Notes Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 33, 1936.

([2]) G. GARDET et C. GÉRARD, *Notes Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 64, 1946.

([3]) *Symposium sur la classification des eaux saumâtres*, Venise (*Arch. Océanog. limnic.*, 11, suppl., 1959).

([4]) G. CHOUBERT et A. FAURE-MURET, *Livre Mém. P. Fallot*, I, 1962, p. 447-527, 6 planches.

([5]) R. DU DRESNAY et D. MONGIN, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 10, 1962, p. 324.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la nature glaciaire de la base de la série de Garat el Hamoueïd (Zemmour, Mauritanie septentrionale).* Note (*) de MM. **Jean Sougy** et **Jean-Paul Lécorché**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La série de Garat el Hamoueïd (Ordovicien terminal probable), qui repose en discordance de ravinement sur les formations antérieures, comporte, surtout à sa base, des niveaux détritiques souvent conglomératiques. Leur étude détaillée montre leur nature tillitique certaine (galets striés et impressionnés, blocs erratiques, substratum sédimentaire perturbé et cristallin cannelé).

Historique. — On sait qu'au Zemmour [(1), (2), (3)] la série de Garat el Hamoueïd (4) repose, par l'intermédiaire d'une « discordance de ravinement » (5) sur les formations antérieures (série de l'Oumat el Ham, série d'El Thlethyate, socle granitisé précambrien). Il s'agit d'une formation essentiellement détritique, de granulométrie très grossière à la base (3). J. Borocco et R. Nyssen (7) ont signalé dans la région de Gara Foug Gara, à la base de la série, des galets de granite atteignant 80 cm de diamètre, et à son sommet des faciès qu'ils ont attribué à des coulées boueuses. Nos recherches, interrompues par suite de l'insécurité régnant dans ces régions, ont été reprises lors d'une tournée effectuée en avril 1963 et facilitées grâce à l'aide efficace du Lieutenant-Colonel Souquet.

Observations nouvelles. — Elles portent essentiellement sur la région peu étudiée jusqu'ici, située au Nord - Nord-Est de l'Oumat el Ham : Gara Foug Gara, Gara Bouya Ali, el Rgheoua (feuille Gara Foug Gara au 50 000e). Elles confirment et étendent la *discordance de ravinement* déjà constatée dans l'Oumat Chaggag et l'Oumat el Ham. Ici aussi, la série gréseuse de Garat el Hamoueïd repose indifféremment sur le socle ou sur une épaisseur variable de la série pélitique de l'Oumat el Ham. Ce phénomène est notamment bien visible dans la deuxième digitation du massif de Gara Foug Gara à partir du Sud. Nos observations sur la base de la série de Garat el Hamoueïd et sur son contact avec le substratum sont les suivantes :

1° La formation est surtout conglomératique à sa base et passe vers le haut, au-dessous des argiles siluriennes transgressives, à des grès-quartzites à grains ronds mats, à stratification entrecroisée. Les conglomérats, lenticulaires, présentent parfois une ou plusieurs récurrences, ou peuvent au contraire être entièrement absents.

2° Ces conglomérats ont une puissance très variable, d'un maximum de 15 m à la terminaison périanticlinale située au Nord de Gara Foug Gara. Leur extension latérale est également très irrégulière. Des niveaux gréseux, silteux ou argileux peuvent se développer localement, provoquant dans certaines parties du massif un dédoublement de la falaise.

3° L'étude des *galets* a montré de façon indubitable leur origine glaciaire :

a. Leur nature est très variée (conglomérats polygéniques) : granites, microgranites, leptynites, quartz, quartzites, grès, psammites, phosphates gréseux, etc.). Les matériaux dominants changent d'un point à l'autre. La plupart sont connus dans la région, d'autres non (leptynites).



Galets striés et cupulés (Gara Foug Gara) (G × 0,5).

b. La granulométrie des galets et des blocs, très étalée, varie considérablement d'un point à l'autre, sans règle apparente. Au Sud-Est du massif, les galets dépassent rarement 8 cm, quoique des blocs de granite et de pélites micacées atteignent 1 m. Vers le Nord, et notamment dans la terminaison périanticlinale déjà citée, certains blocs atteignent 2,50 m (pélites micacées) et 3 m (granite).

c. Une grande partie des galets présente un ou plusieurs des caractères suivants (*fig.*) : *formes polyédriques* à arêtes émoussées, très fréquentes; *angles rentrants* et *faces concaves fréquentes; stries* fines ou grossières, parallèles ou non (stries en X), surtout présentes sur des faces aplanies et polies; *cannelures*, rectilignes ou sinueuses, pouvant atteindre 1 cm de largeur, et de profondeur irrégulière; *cupules*, isolées ou nombreuses, parfois très profondes; *cassures* fraîches, mais anté-

rieures au dépôt, certaines bipolaires. La matrice du conglomérat, sous forme d'une mince pellicule, recouvre ces différents détails, en attestant ainsi la nature ancienne.

4° Cette *matrice*, purement détritique, est hétérogène et hétérogranulaire; elle est essentiellement gréseuse, parfois légèrement argileuse. Elle contient des microdébris de roches et notamment des pastilles de pélites micacées vertes ou altérées, provenant de la série de l'Oumat el Ham.

5° *a.* Le substratum sédimentaire présente un relief assez tourmenté qu'épouse fidèlement le conglomérat. La partie supérieure des pélites micacées prend, sur quelques mètres, un faciès inhabituel : bancs très altérés, souvent ferruginisés, *bousculés et froissés;* fissures remplies de conglomérat. Ces perturbations rendent parfois difficile l'appréciation exacte du contact.

b. Le substratum granitique altéré, à la corne Sud-Ouest d'El Rgheoua, comporte un filon de microgranite très dur présentant au niveau du contact, une surface patinée, non desquamée. On y observe quatre grosses cannelures Est-Ouest de 60×8 cm, dont une oblique sur les trois autres. Deux se retrouvent à 1 m plus loin sur un autre rocher. Il est très vraisemblable qu'il s'agisse d'un témoin de *plancher glaciaire.*

6° Au-dessus des derniers conglomérats, la matrice à microdébris de roches et pastilles de schistes persiste sur quelques mètres et passe insensiblement aux grès-quartzites francs.

Conclusions d'ordre local. — *Ces différentes observations établissent de façon certaine la nature glaciaire de la partie inférieure de la série de Garat el Hamoueïd.* La discordance de ravinement du Zemmour, et l'hétérogénéité de la série sus-jacente s'expliquent ainsi par une intense érosion glaciaire. Au Zemmour, cette glaciation ne peut être située qu'entre l'Arenig inférieur ([8]) et le Llandovery moyen ([3]). Par corrélation avec les travaux de J. Destombes ([9]) dans l'Anti-Atlas occidental et de P. Dourthe et O. Serra ([10]) sur la bordure Nord-Est des Eglab, elle serait plus précisément intracaradocienne.

Conclusions générales. — Cette discordance de ravinement, définie au Zemmour en 1955, s'est depuis généralisée à l'Ouest africain (Anti-Atlas, bassins de Tindouf et de Taoudenni, Adrar maure, Sahara algérien, Tassili Oua-N-Ahaggar, bordure de l'Aïr, Sud-tunisien, etc.). Les séries détritiques discordantes (Garat el Hamoueïd, O_4 de l'Adrar, unité IV des géologues pétroliers, etc.), bien qu'irrégulières et hétérogènes dans le détail, étonnent par leur présence uniforme sur d'immenses étendues. De nombreux auteurs décrivent à leur base des conglomérats polygéniques qui parfois, bien que séparés du socle par d'épaisses formations sédimentaires, peuvent en contenir des galets [([9]), ([11])]. Certaines figures d'érosion du substratum peuvent correspondre à des planchers glaciaires ([12]).

Si un nouvel examen prouvait la nature glaciaire de ces conglomérats, leur étendue et la généralité du phénomène de ravinement évoquerait une *glaciation du type calotte glaciaire sur tout le Nord-Ouest de l'Afrique, à la fin de l'Ordovicien.*

Les « argiles microconglomératiques » à débris de roches, rencontrées par les sondages pétroliers du Sud-algérien sous le Llandovery daté ([13]) présentent un faciès particulier rappelant beaucoup au microscope la matrice de certaines tillites. Leur origine pourrait être également liée à des phénomènes glaciaires.

Enfin, mais ceci n'est qu'une pure hypothèse, la brutale et générale transgression des argiles à Graptolites au Llandovery inférieur ou moyen est peut-être en rapport avec la fonte de cette immense calotte glaciaire qui aurait entraîné un relèvement du niveau de la mer.

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) J. Sougy, *Nouvelles observations de terrain sur la géologie du Zemmour Noir*, Rapport *Dir. Féd. Min. Géol. A. O. F.*, Dakar, 1955.

([2]) J. Sougy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 6, 1956, p. 99-113.

([3]) J. Sougy, *Les formations paléozoïques du Zemmour Noir* (*Mauritanie septentrionale*) (*Thèse*, Nancy, 1960).

([4]) *Lexique stratigraphique*, 4, fasc. 2, 1956, p. 31.

([5]) Terme proposé par R. Dars et J. Sougy ([6]).

([6]) *Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique*, Paris, 76, 1958, p. 1234.

([7]) *Mission de préreconnaissance B. R. P. La région du Zemmour*, Rapport *S. N. Repal*, Alger, 1955.

([8]) S. Willefert et J. Sougy (sous presse).

([9]) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2, 1960, p. 747-751.

([10]) *Ibid.*, (7), 3, 1961, p. 127-132.

([11]) P. Jacquemont et H. Hollard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 75.

([12]) S. Beuf, L. Montadert et J. Debyser, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 892.

([13]) P. Legrand et G. Nabos, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4, 1962, p. 123-131.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Dakar.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Les minéraux lourds accessoires des granites alcalins centraux du Tarraouadji (Aïr-Niger) : intérêt pétrogénétique des zircons.* Note (*) de M[lle] **Janine Mano**, transmise par M. Marcel Roubault.

L'étude des minéraux lourds accessoires des granites centraux du massif du Tarraouadji montre que le pourcentage de zircons brun noir, corrodés, magnétiques, ainsi que la présence de cassitérite et de columbite, croissent avec l'albitisation et la greisenification. Cette étude a confirmé les hypothèses sur l'évolution de ces granites.

Le massif du Tarraouadji par son gisement subvolcanique de type annulaire (« ring complex ») est apparenté aux « Younger granites » de Nigeria. G. Rocci ([1]) y a distingué plusieurs faciès de l'extérieur vers le centre, constitués successivement de microgranites à ægyrine et de rhyolites en ring-dykes, de granites à ægyrine, de granites porphyroïdes à amphibole, de granite à riébeckite et de granites à biotite, correspondant à des mises en place de plus en plus récentes.

Les granites à biotite présentent l'association minérale caractéristique : feldspaths alcalins, quartz, biotite. Mais la texture, le pourcentage de ces minéraux, la nature du feldspath et de la biotite varient sensiblement à l'intérieur de ce groupe de roches. Aussi a-t-il été possible de distinguer différents types de granites à biotite : des granites perthitiques essentiellement marginaux, comparables aux granites à riébeckite, des granites albitiques au centre, et, çà et là, des granites-greisens et des microgranites ([1]).

Les minéraux lourds accessoires ont été extraits de ces différents granites suivant une méthode adaptée de celle de E. D. Semenova ([2]), par broyage manuel, classement granulométrique à l'aide de la machine Ro-Tap, séparation dans les liqueurs denses : bromoforme puis iodure de méthylène et triage au séparateur isodynamique de Frantz.

La majorité des minéraux reconnus dans les fractions lourdes avait déjà été signalée dans les éluvions, mais un petit nombre seulement avait été observé en lames minces.

La méthode de séparation a fait apparaître successivement la fluorite, la magnétite, la martite, la columbo-tantalite, les zircons ([3]), la cassitérite, l'anatase, la topaze, la barytine et la pyrite.

Si certains minéraux sont ubiquistes, d'autres, comme la topaze et l'anatase, n'existent pas dans les granites perthitiques. La teneur en martite est liée au pourcentage de magnétite.

Parmi les minéraux étudiés, il n'a paru possible d'attribuer une signification pétrogénétique qu'aux seuls zircons, en raison de leur présence, de leur abondance, de la variété de leurs caractères dans les différents types de granite à biotite.

Seuls deux échantillons de granite à amphibole possèdent des zircons de forme classique dans les granites : prisme quadrangulaire bipyramidé, limpide, non corrodé, dont le rapport de la longueur L à la largeur l (L/l) est de 2. Les cristaux des autres types de granites présentent un certain nombre d'anomalies, quant à la forme, au rapport L/l, à la couleur, aux propriétés optiques et magnétiques. Les formes cristallines sont diverses : à côté de prismes quadratiques (110) ou (100) surmontés à chaque extrémité d'une pyramide (111) ou (101), on observe un grand nombre de cristaux dont le prisme est peu développé, mais aussi de nombreuses formes à prisme absent, réduites à un octaèdre (111). Dans ce dernier cas il pourrait s'agir de cristaux de thorite. Le rapport L/l, dans ces conditions, tend vers 1 et parfois même est inférieur à 1. Les excroissances sont nombreuses. Les cristaux sont jaunes à noirs. La biréfringence varie en raison inverse de l'intensité de la coloration : les malacons brun foncé ou noirs sont isotropes. Sous l'excitation des rayons ultraviolets, la fluorescence n'est visible que pour les zircons clairs, limpides. Comme d'après certains auteurs ([4]) cette propriété s'atténue avec l'augmentation de la teneur du minéral en uranium, il est possible que les zircons bruns et noirs du Tarraouadji contiennent un certain pourcentage en uranium et même en hafnium. Les zircons examinés sont magnétiques comme ceux des Younger granites de Nigeria ([5]). Un très petit nombre de cristaux est attiré à l'aimant à main, quelques-uns au séparateur isodynamique de Frantz à des intensités inférieures à 0,6 A, le plus grand nombre passe dans la fraction magnétique à 1,4 A. En les attaquant par l'acide chlorhydrique concentré ils perdent avec leur couleur, leurs propriétés magnétiques.

Dans les granites centraux, la corrosion des zircons est le phénomène le plus important. Elle est parfois si intense que de nombreux cristaux sont xénomorphes, seuls les zircons clairs sont peu altérés.

Il est à noter que les granites à amphibole possèdent la plus faible proportion de zircons corrodés et que celle-ci augmente en passant aux granites perthitiques à biotite puis aux granites albitiques et aux granites greisens pour atteindre un maximum chez les microgranites. Le pourcentage de cristaux corrodés croît des 2/3 aux 9/10.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'importance de la corrosion des cristaux de zircon dans les granites :

a. l'individualisation tardive des zircons dans les magmas alcalins;

b. la métasomatose postérieure à la cristallisation des roches du centre du massif.

La première hypothèse, formulée notamment par Poldervaart ([6]), ne semble pas pouvoir s'appliquer au cas des granites alcalins du Tarraouadji car les granites à amphibole possèdent une grande proportion de zircons non corrodés. Par ailleurs, l'examen des granites alcalins à biotite et riébeckite de Fort-Trinquet (Mauritanie), montre qu'il s'agit de

cristaux clairs, bipyramidés, peu cassés ou corrodés, sur lesquels il serait possible d'utiliser les méthodes statistiques de A. Poldervaart ([7]).

En revanche on peut remarquer que les granites albitiques et les granites greisens qui possèdent une très forte proportion de zircons corrodés, donc xénomorphes, sont également riches en cassitérite, columbite et zircons bruns à noirs magnétiques. Cette association a d'ailleurs été signalée par les spécialistes des Younger granites de Nigeria ([8]). L'altération des zircons semble donc liée, de même que l'acquisition des propriétés magnétiques, à la minéralisation en cassitérite et en columbite.

Conclusion. — On peut logiquement penser que lors de la mise en place du massif du Tarraouadji, les granites à biotite possédaient des zircons assez comparables à ceux des granites à amphibole, mais qu'ils ont ensuite évolué vers des formes de plus en plus corrodées sous l'effet de la métasomatose sodique ([9]) et de la greisenification.

Ceci vient corroborer les hypothèses sur l'évolution de ces roches ([1]) et confirmer la parenté des microgranites, des granites albitiques et des granites-greisens permettant de considérer ces microgranites, non pas comme les témoins d'un matériel antérieur à la mise en place des granites, mais comme des roches de différenciation.

Si l'étude des zircons ne peut donner des précisions sur l'origine des granites centraux du moins permet-elle de schématiser leur évolution.

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) G. Rocci, *Notes du S. G. P. M.*, n° 6, 1960, p. 913-916.

([2]) E. D. Semenova, *Acad. Sc. U. R. S. S., Travaux de l'Institut des Mines et de la Géologie*, fasc. 20, 1953, p. 35-52.

([3]) Le zircon et les minéraux lourds du groupe du zircon.

([4]) Y. Ukai, T. Kawahami et Y. Kimura, *Mem. of the College of Science*, University of Kyoto, série B, 25, n° 4, 1959, article 4.

([5]) M. P. Jones, *Records of Geol. Surv. of Nigeria*, 1957, p. 35-59.

([6]) A. Poldervaart, *Amer. J. Sc.*, 254, 1956, p. 521-554.

([7]) A. Poldervaart, *Nature*, 165, 1950, p. 574-575.

([8]) R. R. E. Jacobson, W. N. Mac Leod et R. Black, *Geol. Soc. London*, 1958, Memoir n° 1, 72 pages; W. N. Mac Leod, *Records of the Geol. Surv. of Nigeria*, 1954, p. 17-34.

([9]) Pour K. K. Jirov, *Dokl. Nauk. S. S. S. R.*, 85, 1952, p. 889-891, la métasomatose sodique, accompagnée de corps chimiquement actifs est responsable du passage des zircons à l'état métamicte.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Dakar.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Homomorphie et hétéromorphie du système alaire chez les Éopaléodictyoptères du Westphalien.* Note (*) de M. DANIEL LAURENTIAUX, transmise par M. Jean Piveteau.

Diagrammes ptéronologiques de quelques types fondamentaux d'Insectes éopaléodictyoptères du Westphalien ; fréquence de la sub-homomorphie et de l'hétéromorphie; importance systématique et phylétique.

La tendance à supposer aux formes les plus anciennes, une généralisation des caractères archaïques de leur groupe, inspire souvent les extrapolations et les conceptions phylétiques. Elle reste parfois hasardeuse au regard de la complexité des directions évolutives.

C'est ainsi que, sans aucun doute initial, l'homomorphie, parfaite ou à peine altérée par une légère différenciation des ailes postérieures, est, d'ordinaire, considérée comme la condition du système alaire des Éopaléodictyoptères ante-stéphaniens. Les reconstitutions proposées de ces Insectes s'en sont inspiré ([1]) et se trouvaient, par là, en accord avec une primitivité généralisée, admise, le plus souvent et à tort, pour ces Ptérygotes.

L'hétéromorphie alaire (assez rare chez les Paléodictyoptères stéphaniens) semblait un acquis de fin de lignée, donc en principe « tardif » et, en tous cas, exceptionnel. Toutefois, depuis longtemps, était connue l'existence, dès le Westphalien, d'Éopaléodictyoptères à nette hétéromorphie alaire mais, seule la série breyeriide en ayant fourni l'évidence, il fut estimé que c'était, en ce cas, une spécialisation anticipée et une caractéristique propre à ce groupe.

Si les fossiles d'Éopaléodictyoptères stéphaniens (Commentry) sont souvent assez complets, offrant encore en connexion ailes antérieures et postérieures, il n'en est guère de même — sauf pour quelques exceptions — de leurs précurseurs westphaliens surtout figurés par des ailes isolées. Pour ceux-ci, le diagramme ptéronologique ne peut être que *déduit* après rapprochement d'ailes méso- et métathoraciques, à nervations identiques ou très affines et provenant d'individus distincts, parfois de gisements synchroniques différents. Le schéma obtenu (si le hasard des fossilisations et des récoltes le permet) est d'autant plus strict que les organes rapprochés sont d'espèces plus voisines; il n'est certain que s'il y a identité spécifique.

C'est cette méthode qui permet de définir maintenant les diagrammes alaires exacts, jusqu'ici inconnus, de quelques types fondamentaux d'EOPALEODICTYOPTERA westphaliens.

Faute d'une telle démarche comparative, ailes antérieure et postérieure d'une *même espèce* ont parfois été classées dans des genres séparés : ainsi *Longivenapteris pulchra* Guth. dont il est clair qu'il ne s'agit que de l'aile métathoracique de *Stilbocrocis lanceolata* Guth. du même gîte westphalien D de Frankenholz (Sarre) ([2]) (*fig.* 1).

Les Dictyoneuridæ, très diversifiés au Westphalien supérieur, dont les *Microdictya* et *Stenodictya* du Stéphanien sont des termes ultimes d'évolution nervuraire, ont conservé, tout au long de leurs lignées, un système alaire homomorphe ou au plus faiblement hétéronome. Il en résulte la difficulté, souvent, de reconnaître la nature thoracique de leurs ailes isolées.

La série bréyeriide du Westphalien ne fut longtemps connue que par de seules ailes postérieures dont la triangulation trahissait une franche hétéronomie morphologique. Cette spécialisation dont l'antiquité remonte ici, au moins au Westphalien A ([3]), s'est trouvée vérifiée par la décou-

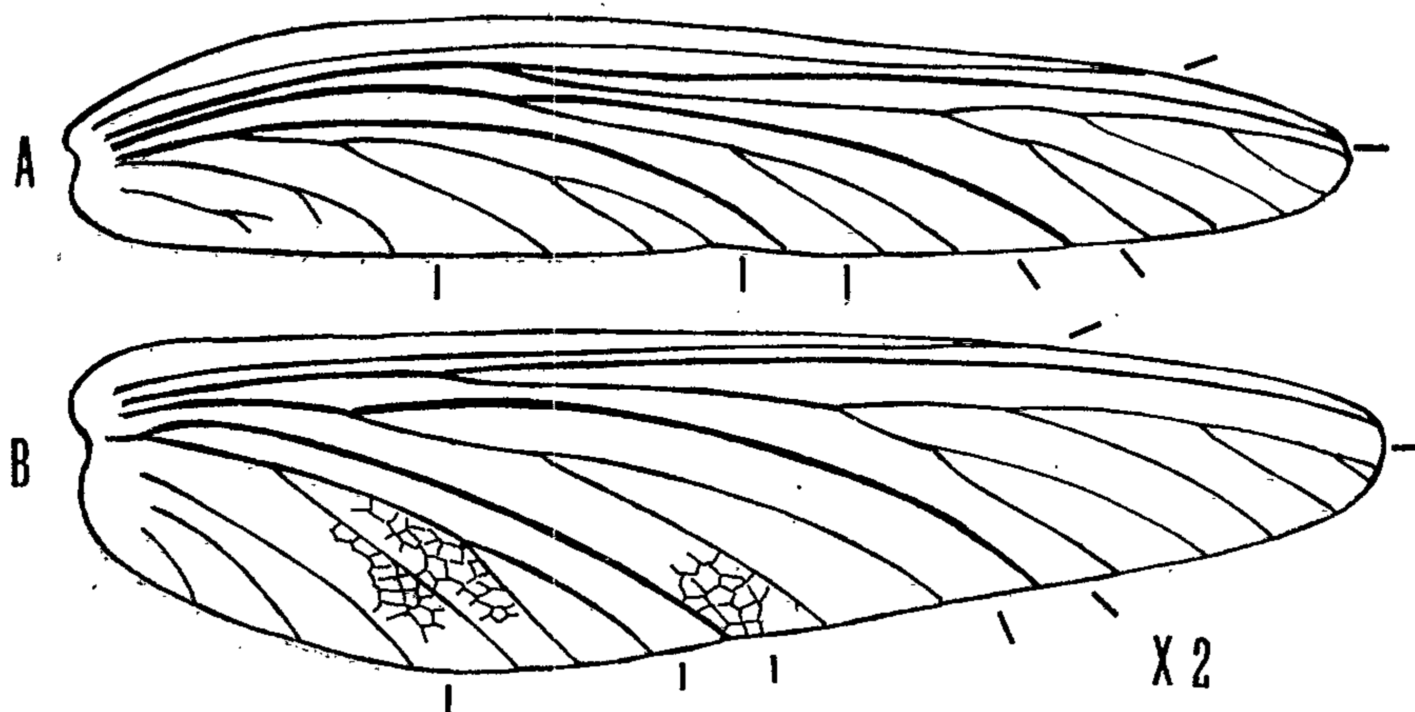


Fig. 1. — Diagramme alaire de *Stilbocrocis lanceolata* Guth. (Westphalien D de Frankenholz, Sarre) (Dictyoneuridæ). A, aile mésothoracique; B, aile métathoracique (= *Longivenapteris pulchra* Guth.). Calques originaux d'après des photographies de Guthörl.

verte plus récente des Thesoneuridæ Carp. ([4]) et d'ailes mésothoraciques de Breyeriidæ Handl. Cette hétéronomie trouve, sans aucun doute, son départ chez des formes namuriennes à système alaire homonome ou presque dont *Stobbsia* Handl. a gardé le souvenir ([5]). Le diagramme alaire de *Breyeria delruei* Laur. vient d'être déterminé ([6]).

Il semblait que les Lithomantidæ Handl. (Westphalien A-B) admettaient, en relation avec leur âge stratigraphique et leur primitivité nervuraire, un système alaire homogène ou plutôt sub-homomorphe comme l'indiquait l'élargissement basal métathoracique esquissé chez *Lithomantis carbonarius* Woodw. ([7]) seul fossile de Lithomantide connu avec fragments associés d'ailes des deux paires. Leur diagramme ptéronologique a pu être établi à partir d'*Hadroneuria heidei* Laur., espèce d'abord créée pour une aile antérieure isolée du Westphalien A hollandais ([8]). Une remarquable découverte vient de nous en faire connaître du Westphalien A belge, l'aile postérieure. Sa morphologie très triangulaire, des plus comparables à celle de l'aile métathoracique de *Breyeria*, souligne la franche et combien inattendue hétéromorphie du système alaire des Litho-

MANTIDÆ (*fig.* 2) et par suite, la divergence phylétique de ceux-ci (installés dès le Westphalien A) et des Dictyoneurides (caractérisés à partir du Westphalien B).

Avantageuse pour le vol (augmentation de la surface portante), cette hétéromorphie n'entraîne aucun pliement particulier : au repos, l'aile postérieure restait plane comme il en était d'ailleurs pour celle des Breyeriides (⁵) et de tous les autres Éopaléodictyoptères.

Le genre *Macroptera* Laur., nervurairement affine des LITHOMANTIDÆ, ne fut tout d'abord érigé que pour une aile isolée de la base du West-

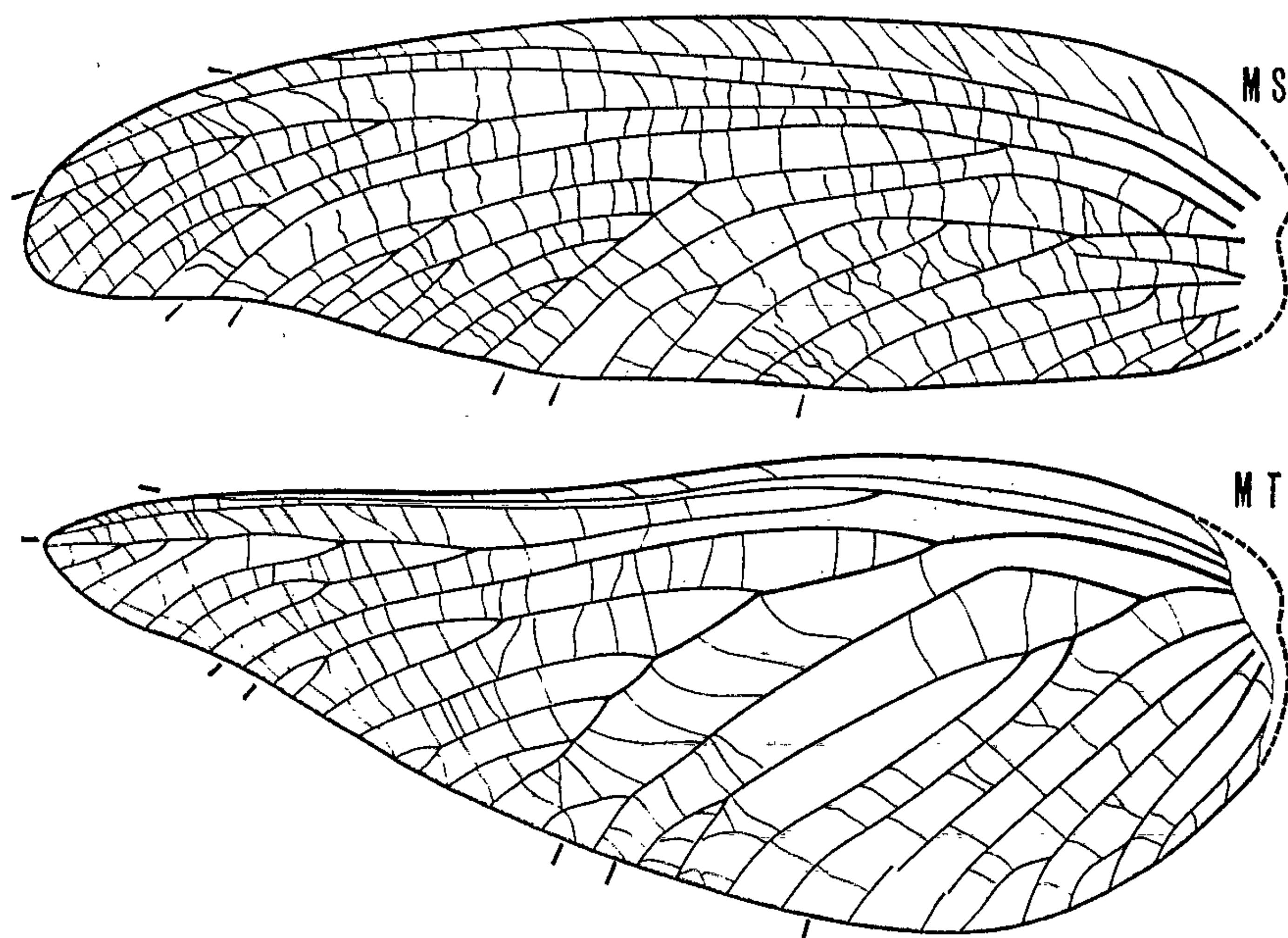


Fig. 2. — Diagramme alaire de *Hadroneuria heidei* Laur. (Westphalien A) (LITHOMANTIDÆ).
MS, aile mésothoracique droite (holotype). Limbourg hollandais, Mine Wilhelmina, veine X (Calque inversé) (G × 1,4); MT, aile métathoracique gauche. Belgique, Gilly, veiniat au toit de Tatouie (zone de Genck) (G × 1,2).

phalien B du Nord de la France et de position thoracique incertaine malgré un relatif élargissement basal. Le diagramme alaire de l'espèce-type *greberi* — celui des MACROPTERIDÆ Laur. en résulte — peut être défini après la découverte d'une aile antérieure de la même entité dans le Westphalien A (sommet) de Hollande. Ces deux ailes méta- et méso-thoraciques sont assez différenciées sans concourrir à un système foncièrement hétéronome (⁶). C'est là un critère décisif pour la discrimination systématique et phylétique des MACROPTERIDÆ et des LITHOMANTIDÆ.

Des premières données réunies, il ressort, en conclusion :

1° que l'homomorphie du système alaire des EOPALEODICTYOPTERA est beaucoup plus rare que d'ordinaire supposé. Elle semble surtout s'être maintenue chez les Dictyoneurides lesquels ne semblent avoir acquis,

au plus, qu'une condition alaire sub-homomorphe toujours peu marquée, sinon fréquente;

2° que la sub-homomorphie, réalisée par certains dès le Namurien (PATTEISKYIDÆ (10)), parfois assez sensible (MACROPTERIDÆ) est la condition la plus habituelle des systèmes alaires éopaléodictyoptères (Dictyoneurides, série spilaptéride, etc.) du Houiller supérieur;

3° que l'hétéromorphie, loin d'être exceptionnelle et tardive, caractérise déjà des systèmes alaires d'Éopaléodictyoptères éowestphaliens et des groupes aussi séparés que BREYERIIDÆ, THESONEURIDÆ, LITHOMANTIDÆ.

L'intérêt systématique et phylétique des diagrammes ptéronologiques ne saurait échapper.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) A. HANDLIRSCH, *C. R. Congrès Entom. Bruxelles*, 1910, p. 177, *pl.* VI et *in* SCHRÖDER, *Handb. der Entomologie*, Iéna, 3, 1925, *fig.* 55.

(2) P. GUTHÖRL, *Senckenbergiana*, 22, 1940, p. 51-54, *fig.* 9-10, *pl.* 6-7.

(3) J. KUKALOVÁ, *Vestník U. G. G.*, 34, 1959, p. 310-313, *fig.* 1 *b*, *pl.* 1.

(4) F. M. CARPENTER, *Sc. pap. Illinois*, 3, 1943, p. 10-11, *fig.* 1, *pl.* 1.

(5) D. LAURENTIAUX, *Ann. Soc. géol. Nord*, 69, 1949, p. 48-54, *fig.* 1, *pl.* 1 et D. LAURENTIAUX et F. LAURENTIAUX-VIEIRA, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 1, 1952, p. 585-596, 5 figures, *pl.* XVIII-XIX.

(6) D. LAURENTIAUX et F. LAURENTIAUX-VIEIRA, *Ann. Soc. géol. Nord*, 82, 1962 (sous presse).

(7) H. BOLTON, *Palæont. Soc. London*, 74, 1920 (1922), p. 42-45, *fig.* 9, *pl.* 2, *fig.* 4.

(8) D. LAURENTIAUX, *Meded. Geol. Sticht., Heerlen*, nouv. série, 4, 1950, p. 17-18, *pl.* III.

(9) D. LAURENTIAUX *in* D. LAURENTIAUX et C. TEIXEIRA, *Bol. Soc. Geol. Portugal*, 12, n° 3, 1958, p. 10, *fig.* 2.

(10) D. LAURENTIAUX, *Neues Jahrb. Paläont. Mh.*, 7, 1958, p. 302-306, *fig.* 1.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Reims.*)

PRÉHISTOIRE. — *Réflexions sur l'origine des mégalithes.* Note (*) de M. André Rivière et Mlle Solange Vernhet, présentée par M. Jean Piveteau.

Des blocs dressés, d'aspect insolite, dégagés par les seuls phénomènes naturels, sont peut-être à l'origine du phénomène mégalithique.

Les mégalithes sont très variées dans le détail, mais dans les centres voisins d'une même région, ils présentent fréquemment un « air de famille », une communauté de faciès qui ont attiré l'attention des observateurs et sont un des arguments qu'on a pu invoquer en faveur du caractère, en quelque sorte provincial, des civilisations mégalithiques.

C'est ainsi que les menhirs des alignements de Carnac sont caractérisés par des formes irrégulières, grossièrement assimilables à des dalles plus ou moins subrectangulaires et très épaisses. Or, sur la plage voisine de Kerhilio, on voit pointer au milieu de l'estran et des dunes avoisinantes des affleurements granitiques que, selon toute vraisemblance, les transgressions quaternaires, et probablement, surtout la transgression flandrienne, ont dégagé du manteau d'arènes qui les recouvrait initialement et qui est ensore visible sur la coupe fournie par une petite carrière voisine du village et dans laquelle on peut observer de beaux phénomènes de désagrégation en boules. Ces affleurements granitiques de la plage et de l'estran confèrent au paysage la physionomie particulière et très classique qui caractérise les rivages de beaucoup de régions granitiques. Toutefois, parmi les blocs, sculptés par « l'altération en boule » et dégagés par l'érosion ultérieure, il en est une proportion non négligeable qui présentent un aspect de dalle épaisse rappelant irrésistiblement celui des menhirs des grands alignements de la région. Du point de vue géologique, cet aspect s'explique très classiquement par le fait que, dans cette roche, les diaclases qui facilitent la pénétration de l'altération en profondeur, ont tendance à se produire suivant des systèmes de plans plus ou moins grossièrement perpendiculaires entre eux et présentant des écarts différents.

Ces observations donnent à penser que les hommes qui vivaient dans ces régions, sans doute entre le quatrième et le second millénaires, voyaient se dégager des plages et des dunes, au fur et à mesure de l'avancée de la transgression flandrienne qui n'était pas encore parvenue à son terme, de multiples groupes de pierres levées naturelles dont l'aspect insolite, vite menaçant au crépuscule ou sous la lumière de la Lune, ne pouvait manquer de frapper leur imagination. Légendes, mythes et culte ont dû prendre naissance rapidement et il n'est guère étonnant que l'idée de regrouper les pierres géantes, ne fut-ce que pour s'assurer leur pouvoir magique, soit vite apparue. Même avec des moyens primitifs, une main-

d'œuvre nombreuse ne devait guère éprouver de difficultés à « luxer » celles des pierres que les diaclases et l'altération avaient le mieux dégagées et à les transporter vers les lieux choisis. Ce regroupement des pierres naturelles a dû précéder les tentatives de taille en carrière (s'il y en a jamais eu).

Cette interprétation, que nous proposons comme hypothèse de travail, nous semble de nature à jeter quelques lueurs sur l'origine du « fait mégalithique », sans d'ailleurs s'opposer en rien à la signification humaine que les préhistoriens lui ont donné et qui n'est pas de notre domaine. Ajoutons enfin qu'elle conduit à suggérer une interprétation nouvelle des différences entre les faciès régionaux des mégalithes qui, tout au moins pour une part, dépendent peut-être plus du mode de fissuration des roches locales que d'une intervention concertée du travail humain.

(*) Séance du 6 mai 1963.

GÉOPHYSIQUE. — *Effets électro et magnétosismiques.* Note (*) de M. **Jean Chauveau**, présentée par M. Jean Coulomb.

Des effets électro et magnétosismiques observés sont mis en relation avec des phénomènes de filtration provoqués.

Une percussion, la déformation élastique transitoire qu'exerce le passage d'un front d'onde dans la région du sol entourant une électrode, provoquent une modification instantanée de la nature du contact sol-électrode et de la résistance du sol; l'effet résultant peut se traduire par une variation locale du champ électrique naturel ou du champ électrique créé par injection dans le sol d'une nappe de courant continu : cet effet électrosismique a fait l'objet de nombreuses expériences dont le résumé des résultats constitue l'introduction de la publication ([1]).

L'effet découvert par Ivanov et appelé par lui « effet électrosismique de seconde espèce » ([1]) se manifeste avant l'arrivée des contraintes dans le voisinage des électrodes ou de la boucle d'induction, et a été reproduit en laboratoire par Ancyferov ([2]) qui attribue le phénomène à l'électrofiltration.

Cependant, il règne encore une grande confusion quant à son origine exacte et Ivanov n'a pu rendre compte de l'ordre de grandeur de ses mesures par la théorie de Helmholtz; il écrivait en concluant ([1]) : « le choix de l'hypothèse la plus appropriée, son analyse théorique approfondie et les calculs quantitatifs afférents n'apparaissent pas possibles jusqu'à maintenant étant donnée l'insuffisance des recherches concernant les phénomènes physicochimiques complexes qui peuvent conditionner l'effet dans les roches du sol ».

A la suite des expériences rapportées par Martner et Sparks ([3]), Zablocki et Keller ([4]) tentent l'enregistrement des effets électriques précurseurs des séismes provoqués par l'explosion souterraine de très fortes charges d'explosifs classiques et d'une bombe atomique; mais ils n'observent aucune variation électrique avant l'arrivée des secousses sismiques. Il n'en est pas de même d'Ecollan et Rocard ([5]) qui, entre les instants de mise à feu et d'arrivée sismique, observent une « série de petits signaux brefs » attribués par eux aux potentiels d'électrofiltration développés par la pression exercée par les fronts d'ondes sismiques dans les nombreuses failles pleines de sable imprégné.

Mon but, lorsqu'en décembre 1959 j'ai tenté pour la première fois d'enregistrer les phénomènes électriques liés à la propagation des ondes sismiques engendrées par des explosions, était seulement l'observation de l'effet électrosismique de seconde espèce, et l'obtention d'un ordre de

grandeur de son amplitude, dans le but de déterminer les caractéristiques d'un appareillage apte à son enregistrement systématique et à sa localisation dans le sol. J'ai effectué de nouveaux enregistrements des effets électriques et magnétiques liés aux explosions et à la propagation des ondes de choc et des ondes élastiques, en janvier 1963, dans le but précis de faire la part des seuls phénomènes de filtration provoqués.

Une épaisseur de sable sec de 20 à 60 m recouvrait une grande épaisseur de sables imprégnés.

Je distingue parmi les résultats acquis :

1° Le phénomène observable en régime établi, cas où il est possible d'estimer l'ordre de grandeur des contraintes développées par les fronts avant des ondes acoustiques considérées, à partir d'une connaissance des modules d'Young des matériaux, de leur densité et de la grandeur des déplacements mesurés *in situ*. On peut alors prévoir l'amplitude des effets électro et magnétosismiques à partir de la théorie de Helmholtz et dans le cadre des hypothèses simplificatrices que supposent les calculs de Tuman ([6]).

2° Le phénomène observable à l'instant de l'établissement de la filtration, c'est-à-dire à l'instant de l'explosion si la charge est localisée dans le milieu imprégné. Ce phénomène décroît beaucoup plus vite que le précédent mais son amplitude est en général beaucoup plus forte.

Les dispositifs de mesures seront décrits ultérieurement. Je donne ici l'aspect général des résultats obtenus :

— Les tirs effectués à faible profondeur (2 à 10 m) ne donnent lieu à aucune perturbation magnétique;

— Une faible perturbation électrique, enregistrée à l'instant de mise à feu, est attribuée à l'induction de la ligne électrique de mise à feu;

— Une faible perturbation électrique, attribuée à la filtration provoquée, est enregistrée à l'instant de l'établissement du front d'onde de condensation dans le sable humide;

— Des phénomènes magnétiques et électriques de forte amplitude sont observés lorsque la charge est localisée dans le sable imprégné ou à son voisinage immédiat;

— L'amplitude des phénomènes électriques observés en régime établi est toujours supérieure aux prévisions théoriques obtenues en choisissant la valeur du potentiel d'électrofiltration adoptée par Tuman ([6]) et une limite supérieure de la pression exercée par le front d'onde élastique égale à 5.10^{-2} kg/cm².

Néanmoins, l'écart entre les prévisions théoriques et les grandeurs observées n'excède pas l'indétermination provenant de l'écart entre les valeurs théoriques du potentiel ζ (qui englobe tous les faits physiques concernant l'adsorption) et les valeurs de ζ prises dans les roches du sol, ceci d'après l'hypothèse énoncée par Rocard ([7]) dans son chapitre sur l'électrofiltration.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) IVANOV, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, ser. geofiz, n° 5, 1940, p. 699.
(2) ANCYFEROV, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 121, n° 5, 1958, p. 827.
(3) MARTNER et SPARKS, *Geophysics*, 24, n° 2, 1959, p. 297.
(4) ZABLOCKI et KELLER, *U. S. G. S.*, Prof. Paper, n° 424 D, 1961, p. 296.
(5) ECOLLAN et ROCARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 237.
(6) TUMAN, *Geophysics*, 28, n° 1, 1963, p. 91.
(7) ROCARD, *Le signal du sourcier*, Dunod, Paris, 1963.

(*Institut Français du Pétrole.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur une théorie des pulsations rapides structurées. Calcul des fréquences observées.* Note (*) de M. **Roger Gendrin**, présentée par M. Jean Coulomb.

On développe une théorie concernant les « pulsations rapides structurées » (P. R. S.). On montre que si ces oscillations magnétiques sont engendrées par des particules piégées, ces particules ne peuvent être que des protons d'énergie comprise entre 4 et 30 MeV, piégées sur des coquilles magnétiques pour lesquelles le paramètre de Mc Ilwain L est compris entre 1,5 et 4.

Observations. — Depuis moins d'un an, on a précisé la structure d'une catégorie de phénomènes magnétiques rapides que nous désignerons sous le nom de « pulsations rapides structurées » [(1), (2), (3)]. Il s'agit de trains d'oscillations de fréquence rapidement croissante et voisine de 1 Hz, répétés à des intervalles de temps de l'ordre de 2 mn. La corrélation entre la période moyenne des oscillations t et la période de répétition des différents trains T est apparue rapidement [(1), (3)]. Cette corrélation se traduit par le fait que la quantité T/t reste comprise entre des limites déterminées.

$$60 < \frac{T}{t} < 140.$$

Par ailleurs, les mesures faites aux latitudes moyennes fournissent des valeurs de t et T plus faibles que celles obtenues aux latitudes élevées (*fig.* 1).

Interprétation. — Sur une suggestion de Wentworth et Tepley (4), Heacock (5) a proposé le mécanisme suivant : Les particules piégées possèdent, du fait de leur mouvement de giration autour du champ magnétique, un moment magnétique μ. Lorsque ces particules oscillent d'un hémisphère à l'autre, elles créent au sol un champ magnétique qui est maximal lors de leur passage aux points miroirs et qui disparaît lorsqu'elles s'éloignent. Ce champ a donc la période t de leur oscillation. Ces particules sont de plus soumises à une dérive en longitude. Aussi le signal est-il affecté d'une autre périodicité qui correspond au temps T d'une rotation autour de la Terre.

Calcul. — Les paramètres définissant la particule sont :

— son énergie E ou sa vitesse $v = \beta c$;

— le paramètre L (6) définissant usuellement la « coquille magnétique » sur laquelle elle se déplace; dans le cas d'un champ magnétique dipolaire, $L = r_0$, r_0 étant la distance géocentrique maximale des lignes de force

empruntées par le centre de guidage; nous exprimons r_0 et L en rayons terrestres;

— l'angle χ existant à l'équateur entre le vecteur vitesse de la particule et la direction du champ magnétique; cet angle ne peut avoir que des valeurs supérieures à χ_c (χ_c définit l'ouverture du cône de pertes). Dans ce qui suit, nous supposerons $\chi \approx \chi_c$. En effet, les particules qui nous intéressent ont des points miroirs à faible altitude ($\sim$ 200 km). χ est alors une fonction bien définie de r_0.

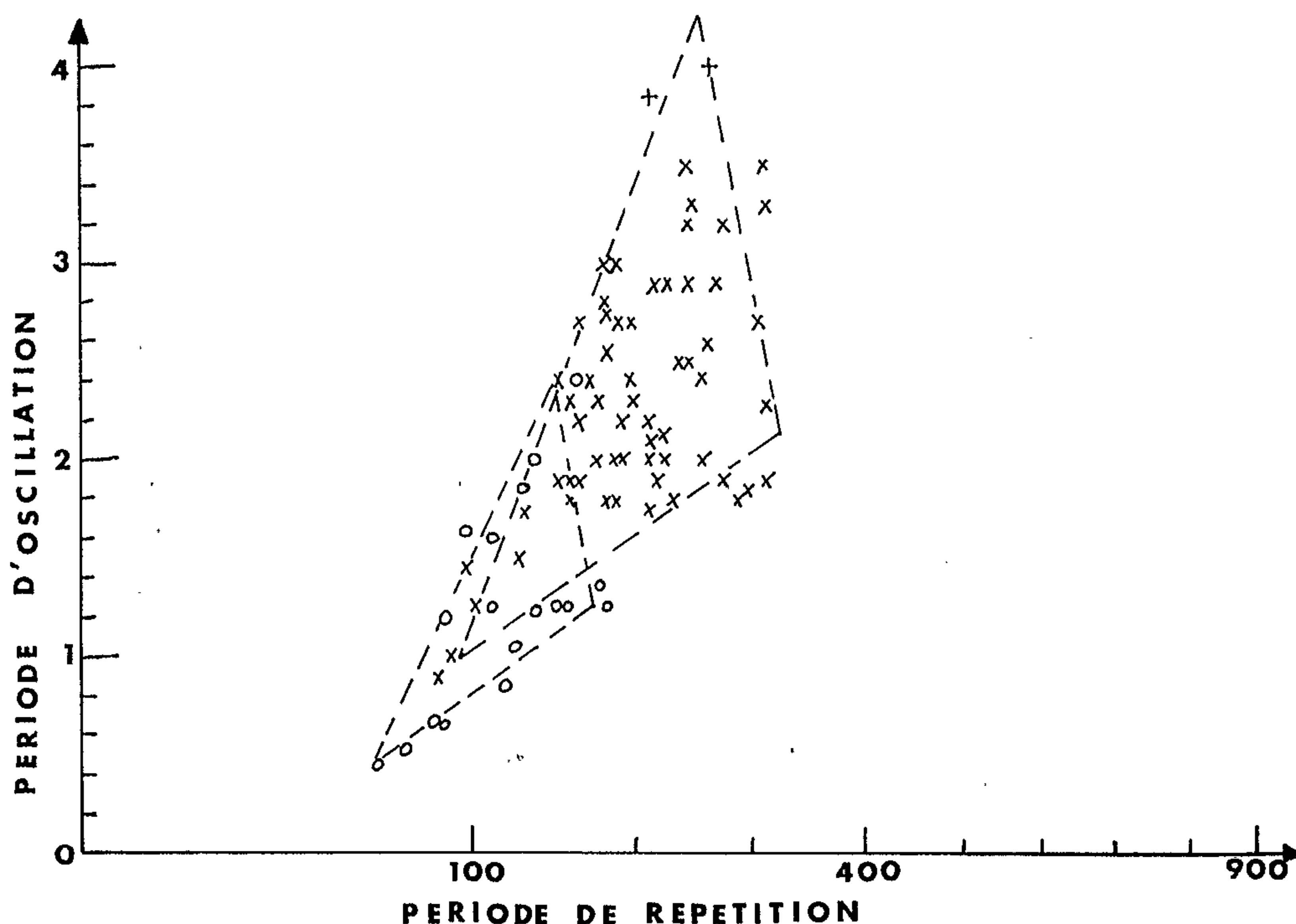


Fig. 1. — Corrélation entre les périodes d'oscillation et de répétition des pulsations rapides structurées.

Le petit triangle encadre les points expérimentaux correspondant aux mesures effectuées à Chambon (cercles); le grand à celles effectuées à College (croix) par MM. Heacock et Hessler ([3]).

A partir des formules données dans ([7]), on montre qu'on a, dans ce cas, pour des protons

$$t = 0{,}025\,\frac{A\,r_0}{\beta},$$

$$T = 2{,}82\,\frac{B}{r_0\beta^2},$$

A variant entre 0,74 et 1,38 et B entre 2 et 3 lorsque r_0 varie de 1 à ∞.

Les formules qu'on peut établir dans le cas des électrons conduisent, compte tenu des valeurs expérimentales de t et T, à des valeurs de E et r_0 trop élevées pour être acceptables.

Les courbes du plan (t, T) correspondant à des valeurs constantes de E ou de r_0 ont été construites sur la figure 2.

Résultats. — On voit que l'ensemble des points expérimentaux permet, si l'hypothèse de départ est valable, d'affirmer que :

1° les particules responsables des P. R. S. sont les protons d'énergie comprise entre 4 et 30 MeV;

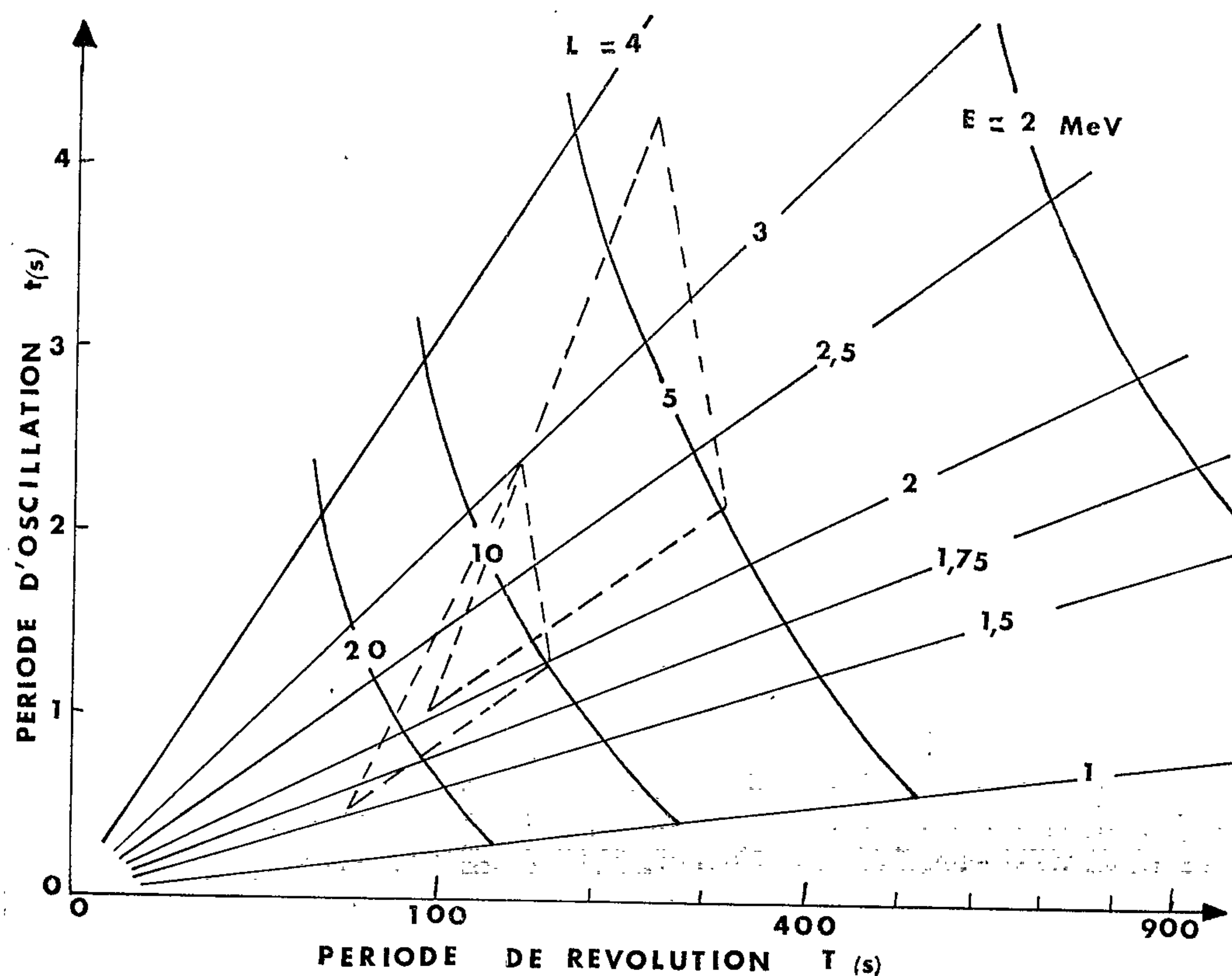


Fig. 2. — Calcul des périodes d'oscillation et de révolution pour des protons d'énergie E situés sur différentes coquilles magnétiques. Les triangles entourant les valeurs expérimentales ont été reportés sur ce diagramme.

2° les protons de grande énergie n'existent que pour un domaine restreint de valeurs faibles de L, tandis que les protons de faible énergie peuvent exister sur différentes coquilles magnétiques de L élevé;

3° les P. R. S. correspondant à des protons d'énergie faible et de L élevé sont observées aux hautes latitudes, les particules de forte énergie n'étant responsables que des P. R. S. enregistrées aux latitudes moyennes.

Ces résultats sont rassemblés sur la figure 3. Leur interprétation à partir des données récentes sur la composante de basse énergie de la première zone de Van Allen fera l'objet d'une étude ultérieure ([8]).

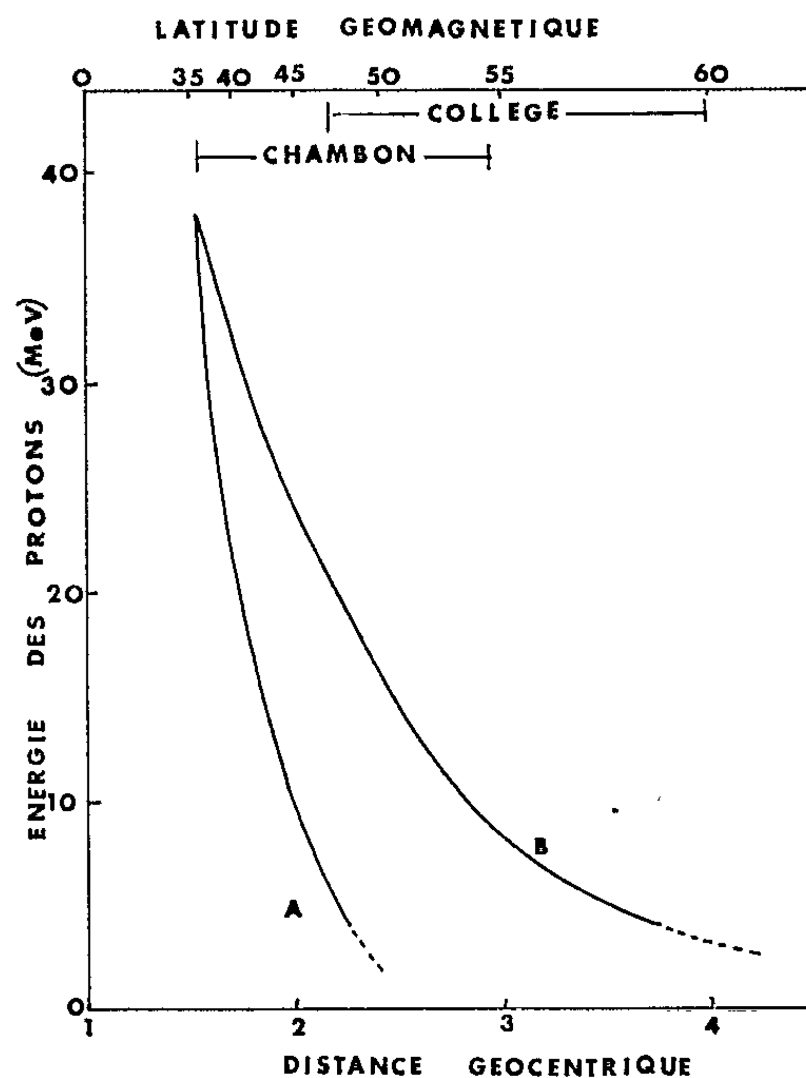


Fig. 3. — Zones d'existence des protons de faible énergie.

Compte tenu des observations, une particule d'énergie E ne peut être piégée que sur des coquilles magnétiques pour lesquelles L est compris entre deux valeurs limites (courbes A et B). On a également représenté les domaines de latitude des points miroirs intéressés par les observations effectuées à Chambon et à College.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) R. Gendrin et R. Stefant, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 752.

(2) L. R. Tepley et R. C. Wentworth, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 3317-3333.

(3) R. R. Heacock et V. P. Hessler, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 3985-3995.

(4) R. C. Wentworth et L. R. Tepley, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 3335-3343.

(5) R. R. Heacock, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 589-591.

(6) C. E. Mc Ilwain, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 3681-3692.

(7) D. A. Hamlin, R. Karplus, R. C. Vik et K. M. Watson, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 1-4.

(8) Ce travail a été effectué dans le cadre du Groupe de Recherches Ionosphériques.

(Service d'Aéronomie du C. N. R. S.,
Fort de Verrières-le-Buisson, Seine-et-Oise.)

AÉRONOMIE. — *Absorption de la couche D et température de la mésosphère.* Note (*) de MM. **Mario Bossolasco** et **Antonio Elena**, présentée par M. Jean Coulomb.

On observe une corrélation entre l'absorption ionosphérique anormale d'hiver et la température moyenne à 10 mbar.

L'état actuel de nos connaissances sur le phénomène de l'absorption ionosphérique anormale pendant l'hiver peut être résumé de la manière suivante :

1° L'excès d'absorption les jours anormaux est du type « non déviatif »; il semble dû à la partie la plus basse de la couche D ([1]).

2° Même les jours anormaux il y a une nette variation suivant le temps local; mais cette variation diurne ne suit pas la loi en cos χ, puisque l'absorption atteint déjà son maximum à 10 h environ et reste pratiquement constante jusqu'à quelques heures après midi ([1]).

3° Le phénomène de l'absorption anormale pendant l'hiver est observé en général seulement aux latitudes moyennes; la corrélation géographique est alors positive entre les stations ayant à peu près la même longitude, tandis qu'elle est négative entre des stations qui diffèrent considérablement en longitude ([2]).

4° La corrélation entre l'absorption anormale et l'activité magnétique est significative seulement si l'on considère les variations de longue période correspondant au cycle de l'activité solaire ([2]).

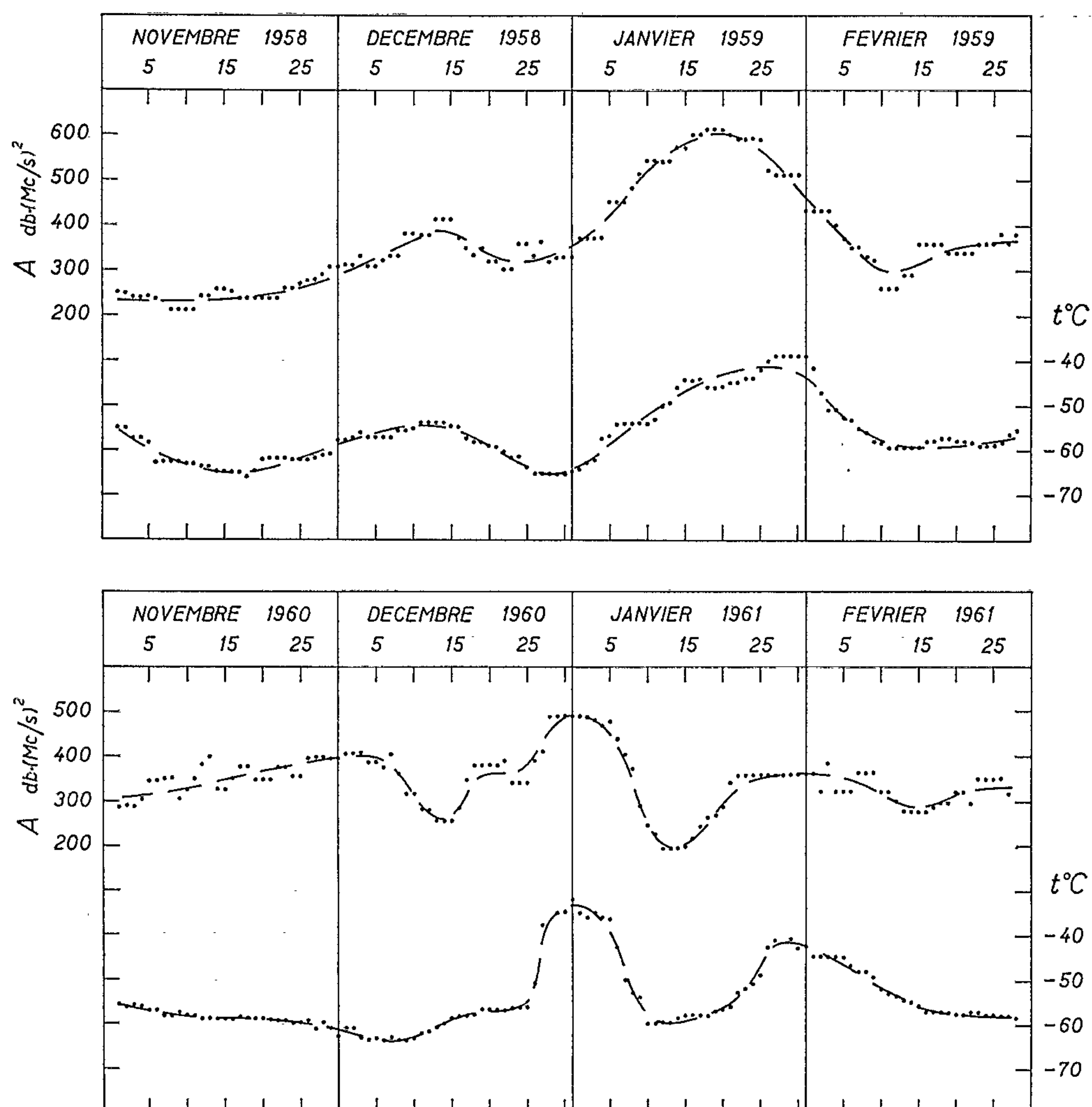
Une théorie satisfaisante du phénomène devrait expliquer tout cela; elle n'a pas encore été donnée. Cependant, on a supposé que l'ionisation extraordinaire de la couche D (qui est responsable de l'absorption anormale) peut être l'effet d'un flux de poussière micrométéorique ([1]). D'un autre côté, Gregory ([3]) a observé à Christchurch (Nouvelle-Zélande) des échos sur 1,75 Mc/s, réfléchis par la mésosphère, tandis que Dieminger ([4]) avait déjà avancé l'hypothèse que les échos partiels de ce type pouvaient être dus à des phénomènes météorologiques de la basse ionosphère.

L'étude synoptique de la météorologie de la mésosphère a été commencée dans les dernières années ([5]). En particulier, on a trouvé que l'augmentation rapide de la température de la haute stratosphère devait être attribuée à des causes extraterrestres ([5]); et qu'il existe une corrélation entre les variations de longue période de l'activité géomagnétique et celles de la température de la haute stratosphère ([6]). D'ailleurs, Craig et Lateef ([7]) ont montré comment les échauffements rapides de la stratosphère correspondent à des changements des mouvements verticaux dans la même région.

Dans cet ordre d'idées, nous avons cherché s'il existe une relation entre l'absorption ionosphérique anormale et les conditions thermiques de la mésosphère inférieure. Considérant les deux hivers 1958-1959 et 1960-1961,

nous avons utilisé les valeurs moyennes de l'absorption ionosphérique enregistrée vers midi à Fribourg-en-Brisgau (Allemagne, 48°N), avec des ondes émises sur les quatre fréquences suivantes : 1,725, 2,05, 2,44 et 2,90 Mc/s, qui sont réfléchies, à incidence verticale, par la couche E. Pour chaque fréquence, la valeur L de l'absorption en décibels a été exprimée par l'indice A d'absorption non déviative, avec la formule bien connue : $A = L\,(f + f_L)^2$, où f est la fréquence de sondage et f_L la composante longitudinale de la gyrofréquence. Les médianes glissantes de 7 en 7 jours consécutifs de cet indice A d'absorption ionosphérique à Fribourg, rapporté à la moyenne des quatre fréquences indiquées, ont permis de représenter graphiquement (*fig.* 1) l'allure de l'absorption ionosphérique dans les deux hivers 1958-1959 et 1960-1961.

Dans la même figure nous avons aussi reproduit les valeurs correspondantes de la température moyenne à 10 mbar sur l'Europe centrale (en moyenne entre 5 et 20° de longitude Est, et 45 et 55° de latitude Nord),



déduites des *Tägliche Höhenkarten* publiées dans les *Meteorologische Abhandlungen* de l'Institut de Météorologie et Géophysique de l'Université libre de Berlin.

La figure montre qu'il y a une étroite correspondance entre les échauffements forts de la mésosphère (inférieure) et l'absorption ionosphérique, les maximums des deux phénomènes ayant lieu presque les mêmes jours. Le coefficient de corrélation, calculé suivant la méthode de Rawer, donne la valeur de + 0,82 le premier hiver (novembre 1958-février 1959), tandis que l'autre hiver (novembre 1960-février 1961), il est seulement de + 0,37. Comme l'indique la figure, la petitesse de cette dernière valeur s'explique en raison des variations faibles et de courte période qui se sont présentées dans le deuxième hiver, tandis qu'elles n'ont presque pas eu lieu dans le premier.

La corrélation trouvée entre les deux phénomènes peut être regardée comme sûre et étroite pour les variations intenses et rapides.

En ce qui concerne les quelques différences de phase entre les maximums correspondants, quoique les données soient encore insuffisantes il semble, vu la figure, exister, dans la majorité des cas, une anticipation du phénomène ionosphérique par rapport à celui, thermique, de la mésosphère inférieure, fait qui confirmerait l'origine extraterrestre de la cause commune des deux phénomènes.

Pendant l'hiver les périodes de fort échauffement de la mésosphère sont donc caractérisées par une absorption ionosphérique anormale, aux latitudes moyennes. La propagation de l'ionisation responsable de ces phénomènes peut expliquer la corrélation négative entre stations très éloignées en longitude. En effet, l'ionisation de la couche D est due surtout à la radiation Lyman-α (1215,7 Å) qui est la raie prépondérante dans le spectre ultraviolet solaire et qui produit l'ionisation de l'oxyde nitrique (NO); en conséquence, les mouvements dans la haute atmosphère ont une influence sur la production et le transport de NO, causant ainsi des variations ondulatoires de la densité électronique.

L'étude détaillée des différences de phase entre l'allure de l'absorption ionosphérique et celle de la température de la mésosphère inférieure semble permettre l'extension de nos connaissances sur la dynamique de la haute atmosphère.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) M. Bossolasco et A. Elena, *Geof. pura e appl.*, 47, 1960, p. 89.
(2) L. Thomas, *J. Atm. Terr. Phys.*, 23, 1961, p. 301.
(3) J. B. Gregory, *J. Geoph. Res.*, 66, 1961, p. 429.
(4) W. Dieminger, *The Physics of the Ionosphere*, London, 1955, p. 53.
(5) R. Scherhag, *Geof. pura e appl.*, 54, 1963, p. 166.
(6) G. Warnecke, *Meteor. Inst. Fr. Univ. Berlin*, 28, 1962, p. 3.
(7) R. A. Craig et M. A. Lateef, *J. Geoph. Res.*, 67, 1962, p. 1839.

(Istituto Geofisico e Geodetico, Università di Genova, Genova, Italie.)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Centres de prolifération et de nécrose, induits par* Xanthomonas pelargonii (*Brown*) *Starr et Burk. dans les tissus de* Pelargonium zonale : *détection, nature, genèse.* Note (*) de Mme **Monique Lemattre**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'étude histochimique des tissus de tige de *Pelargonium zonale* infectés expérimentalement par *Xanthomonas pelargonii* révèle l'apparition, sous l'influence des cellules bactériennes, de méats et vaisseaux anormaux, initiateurs d'un processus de prolifération. La formation des nodules méristématiques qui en résulte est suivie de nécroses étendues dans les tissus. Les premiers indices réactionnels sont comparables à ceux qui se manifestent dans le « crown-gall », mais ils en diffèrent au cours de la maladie puisqu'au lieu de produire des tumeurs les tissus se nécrosent.

Une bactérie responsable de pourriture et nécrose de tige compromet, depuis plusieurs années, la production du *Pelargonium* en France; isolée des lésions, elle présente en culture les caractères morphologiques et biochimiques du *Xanthomonas pelargonii* (Brown) Starr et Burk. déjà décrit [(1), (2)].

L'infection des plantes peut rester latente et ne s'exprimer qu'à la faveur d'une phase critique, physiologique ou culturale du végétal.

La structure des tissus contaminés est alors rapidement et profondément remaniée sous l'influence de la bactérie.

Nous avons reproduit expérimentalement les symptômes de la maladie sur *Pelargonium zonale*, puis étudié l'origine et la nature des modifications histologiques déclenchées de 2 à 60 jours après l'inoculation du *Xanthomonas* dans les tissus.

Les techniques histochimiques et physiques mises au point par P. Manigault et J. Salmon [(3), (4), (6), (7)] sur les tissus de « crown-gall » permettent de caractériser, dans la zone infectée par le *Xanthomonas*, des méats et vaisseaux anormaux, sièges de modifications membranaires. Au cours des dix premiers jours qui suivent l'introduction de la bactérie dans les tissus, les cellules situées autour des méats et vaisseaux infiltrés se recloisonnent de la même manière que dans le cas du « crown-gall ». En effet :

— Dans les parenchymes apparaissent rapidement (3 à 4 jours) des méats lignifiés; leur fluorescence naturelle acquise, la perte de leur biréfringence d'origine et leur radioopacité, bien que plus tardive, sont des caractères communs aux deux bactérioses; ils évoquent dans les deux cas une conséquence immédiate similaire de l'infection des tissus.

— Dans le xylème, des vaisseaux isolés ou groupés, réagissent par une hyperlignification allant jusqu'à l'obturation, une fluorescence naturelle accrue, une radioopacité très importante.

— A ces premiers symptômes réactionnels des tissus végétaux s'ajoutent d'autres indices : poils épidermiques lignifiés, fluorescents au contact ou à l'antipode du point d'inoculation, réaction cicatricielle des blessures infectées comparativement aux blessures stériles.

— Méats (*fig.* 1) et vaisseaux (*fig.* 2) lignifiés induisent le recloisonnement des cellules limitrophes selon le processus nodulaire décrit par J. Salmon (5). L'observation en lumière polarisée confirme l'hydrolyse de l'amidon dans les cellules néoformées et cet aspect détache les nodules comme un poinçon dans la coupe.

Mais, dès le 10e jour, l'orientation histologique diverge de celle qui se manifeste dans le « crown-gall ». Les caractères morphologiques des

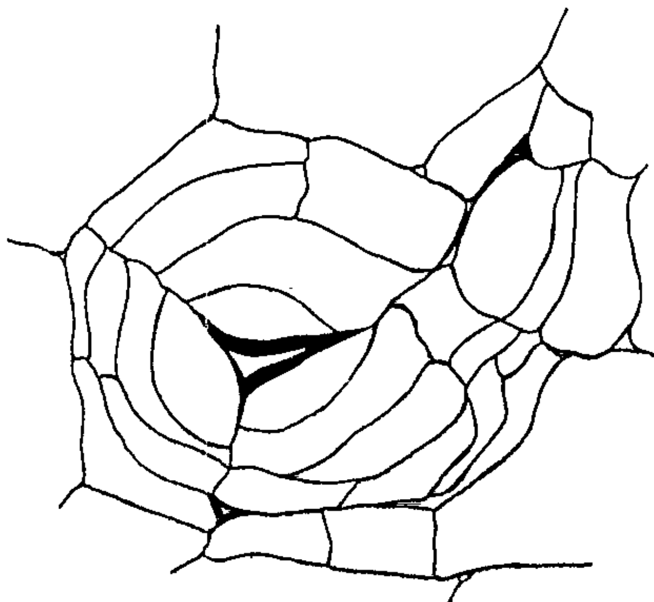


Fig. 1. — Recloisonnement des cellules autour d'un méat infecté par la Bactérie.

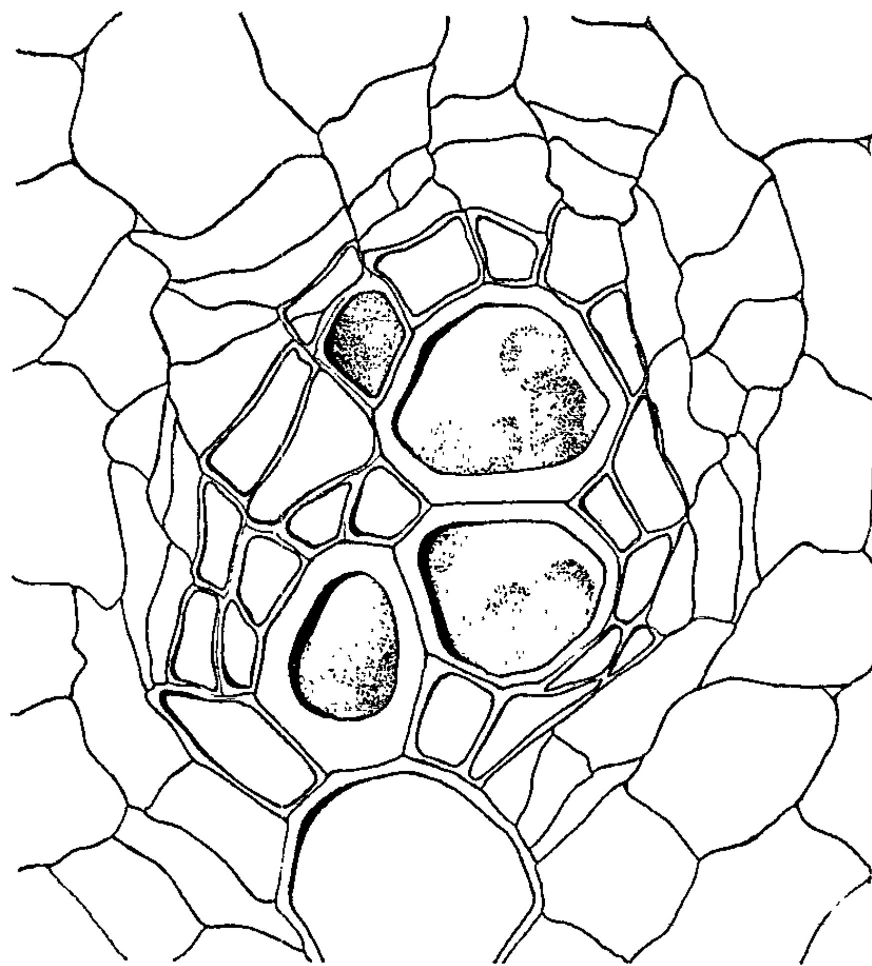


Fig. 2. — Recloisonnement des cellules autour d'un vaisseau infecté par la Bactérie.

centres de prolifération s'accentuent, donnant alors à la structure des tissus infectés par le *Xanthomonas*, un faciès et une destinée qui la distinguent de la structure tumorale et la lient à la nature propre du germe en ce qui concerne les points suivants :

— Pendant la première phase de prolifération intense, les nodules édifiés autour des méats ont pris un aspect lobé; ceux du xylème, dissymétriques paraissent flanqués d'une calotte. Puis brusquement leur expansion se bloque : l'activité cellulaire induite par la bactérie s'éteint.

— La subérification des nodules annonce également un processus nécrotique qui s'amorce dans la zone de la piqûre et s'achève par un effondrement des tissus, consécutif à la nécrose (*fig.* 3). Elle progresse à mesure que se propage la réaction déclenchée par la bactérie, conduisant rapidement la plante à la mort.

Ainsi les aspects communs des agressions causées par les deux espèces bactériennes *Xanthomonas pelargonii* et *Agrobacterium tumefaciens* se limitent pendant les dix premiers jours de l'infection, à des modifications

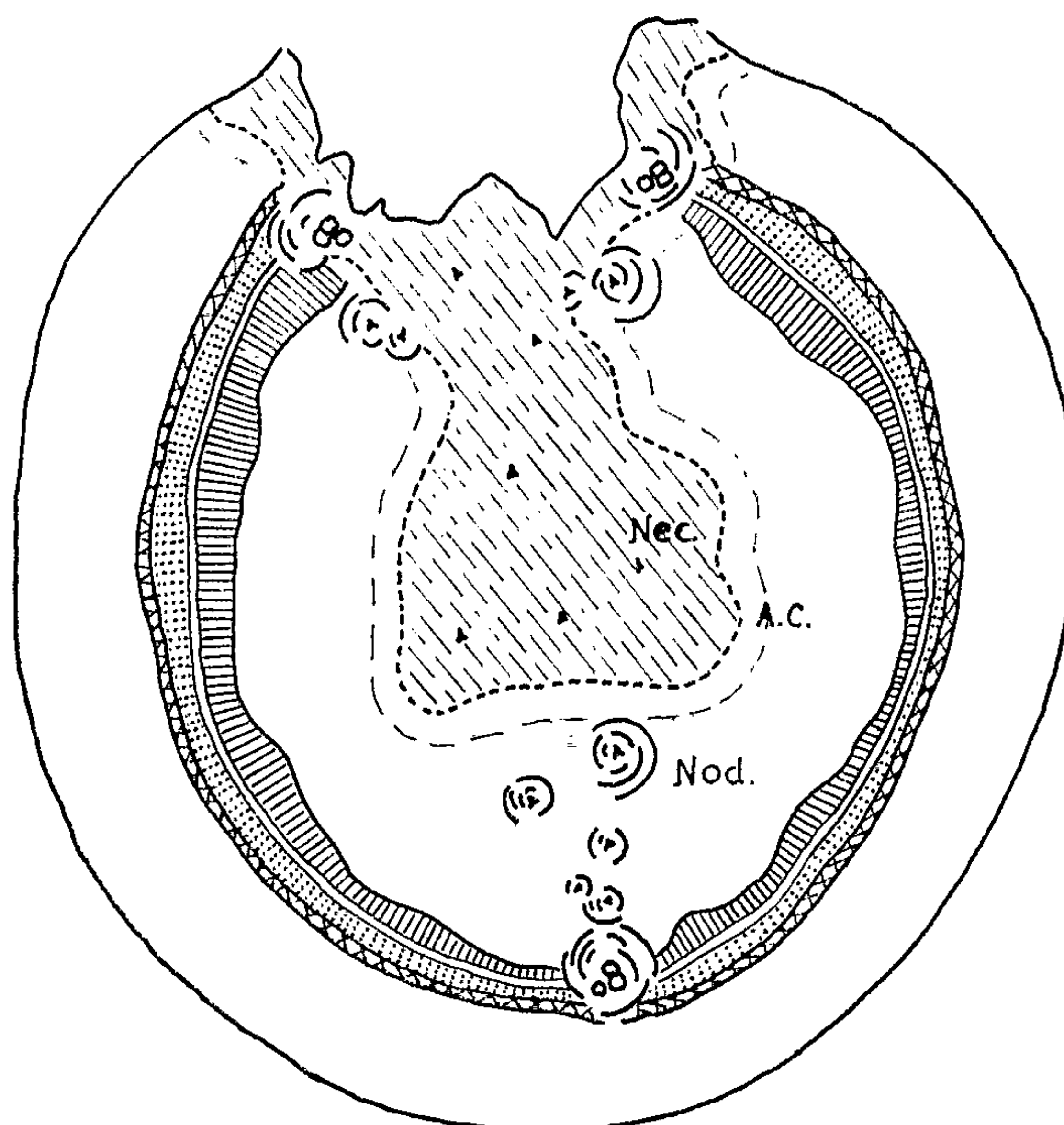


Fig. 3. — Nodules (Nod.) avec méats ou vaisseaux. Zone en voie de nécrose (Néc.). Assise pluricellulaire cicatricielle (A. C.).

locales des tissus. Des différences essentielles apparaissent à partir du 10[e] jour. Dans le cas du « crown-gall » la croissance anormale s'installe en une prolifération extrusive et continue, aliénant peu l'intégrité de l'hôte. Dans l'étude expérimentale de la maladie due au *Xanthomonas*, les proliférations tissulaires sont limitées, internes, jamais extrusives et réalisent rapidement des structures anormales conduisant par nécrose à l'anéantissement de l'individu.

Il reste à rechercher d'autres similitudes éventuelles entre les caractères de ces deux maladies, tel le rôle d'un traumatisme au début de l'infection.

Quoi qu'il en soit les réactions ultérieures de la plante malade suggèrent des mécanismes différents qui pourraient être en rapport avec la vitesse de multiplication des bactéries dans les tissus de l'hôte.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) E. HELLMERS, *Trans. Danish. Acad. Techn. Sc.*, 1, 1952, p. 40.

(2) D. E. MUNNECKE, *Phytopathology*, 44, 1954, p. 627-632.

(3) P. MANIGAULT et J. SALMON, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 37, décembre 1956.

(4) P. MANIGAULT et J. SALMON, *Bull. Microscopie appliquée*, 8, n° 1, 1958, p. 14-20.

(5) J. SALMON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 510.

(6) P. MANIGAULT, J. SALMON et M. ROUSSEAU, *Bull. Microscopie appliquée*, (2), 9, n° 1, février 1959.

(7) J. SALMON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 734.

ENTOMOLOGIE. — *Faculté d'adaptation et possibilité de comportement primaire d'une espèce xylophage secondaire*, Orthotomicus erosus *Wollaston* (*Coléoptère* Scolytidæ). Note (*) de M. **Constantin Chararas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Orthotomicus erosus Wol. est un Insecte très commun en France où Balachowsky le signale dans de nombreuses régions sur les diverses variétés de pins; il est également répandu dans toute l'Europe centrale et méridionale, ainsi que dans le bassin méditerranéen, jusqu'en Afrique du Nord. De son côté, Schimitschek indique que cet Insecte se rencontre fréquemment en Europe du Sud, à Madère, en Syrie, en Arménie, au Caucase, en Bulgarie, en Yougoslavie et en Turquie.

Il s'agit d'une espèce polygame qui pratique des systèmes de ponte composés de deux à trois galeries maternelles de forme longitudinale, longues de 3 à 9 cm. L'Insecte est très prolifique et l'on peut dénombrer de 10 à 65 encoches de ponte par galerie maternelle; en outre, *O. erosus* Wol. se reproduit au rythme de deux ou même trois générations annuelles avec des essaimages échelonnés d'avril à octobre. Jusqu'ici, *O. erosus* Wol. était considéré comme un Insecte typiquement secondaire, mais nos dernières recherches permettent d'affirmer qu'il peut se comporter comme un insecte primaire en s'attaquant à des sujets apparemment sains, sans cependant jamais atteindre l'importance de *Blastophagus piniperda* L.

En 1961, au cours d'une mission de recherches en Grèce [1], nous avons observé cet Insecte dans des peuplements de *Pinus brutia* de l'Attique où il doit être considéré comme un parasite typiquement secondaire. Les arbres attaqués étaient tous des sujets souffreteux et les dégâts restaient accidentels, d'importance négligeable dans la pratique. Il en va tout autrement dans le département du Var où nous avons pu constater que *Orthotomicus erosus* Wol. est un parasite fréquent de *Pinus maritima mesogeensis*; se comportant à l'origine comme une espèce secondaire, l'Insecte manifeste une tendance très nette à devenir primaire car l'essence se trouve en déséquilibre physiologique et la densité d'occupation s'avère très forte avec parfois 262 insectes sur 80 cm² (densité máximale observée en 1962). De cette double étude effectuée dans des conditions bien différentes, nous pouvons tirer les conclusions suivantes.

1. En règle générale, *O. erosus* Wol. n'attaque que des sujets souffreteux, ou des branches et des troncs tombés à terre; mais lorsqu'il se trouve en surpopulation cet Insecte peut devenir primaire et s'attaque alors à des arbres sains, dont la pression osmotique atteint la valeur optimale de 14,26 atm au niveau des vaisseaux criblés, avec un indice de réfraction de 1357 et 16 % de matières sèches.

2. Le caractère primaire de l'Insecte s'affirme plus nettement de juin à septembre, période au cours de laquelle le Pin maritime souffre de la sécheresse estivale; dans ce cas, les essais d'infection expérimentale nous ont montré :

a. que les sujets à pression osmotique voisine de l'optimum (par exemple 14 atm pour les vaisseaux criblés) sont rarement attaqués;

b. que l'infection expérimentale a toujours donné des résultats positifs sur les arbres à pression osmotique très élevée correspondant à la fanaison des aiguilles (par exemple 21,6 atm avec un indice de réfraction de 1362 et 19 % de matières sèches);

c. que les attaques réussissent également sur tous les sujets à pression osmotique minimale (7,8 atm).

3. Si dans le Var *O. erosus* Wol. vit de préférence aux dépens du Pin maritime, il peut cependant attaquer d'autres essences et d'après Klein il se rencontre sur *Pinus halepensis*, *P. pinaster*, *P. leucodermis*, *P. silvestris*, *P. laricio* et même *Abies pinsapo*; à cette liste, Schimitschek ajoute *Pinus nigra*, *P. brutia* et *Cedrus libani*.

Dans le Var, nous n'avons observé que rarement des attaques naturelles sur *P. halepensis* et *P. pinea* mais expérimentalement nous avons réussi à infecter des branches de sujets en parfaite santé (pression osmotique : 13,8 atm). Nos recherches résumées dans la liste suivante confirment bien que les possibilités d'adaptation de cet insecte par voie d'infection expérimentale sur toute une gamme d'essences différentes. Le signe — indique les attaques non réussies, le signe + indique les attaques réussies, allant de la simple attaque (+) à l'attaque préférentielle (+++).

Abies pectinata DC	—
» *cephalonica* Loud	—
Pseudotsuga douglasii Carr	—
Picea excelsa Link	—
Larix europæa DC	—
Sequoia gigantea Torr	—
Cupressus sempervirens L	—
» *macrocarpa* Hartw	—
» *arizonica* Greene	—
» *lusitanica* Mill	—
Cedrus libani Barr	+
» *deodara* Loud	+
Pinus silvestris L	++
» *pinaster* (*mesogeensis*) Fieschi et Gaussen	+++
» *laricio* Poir	++
» *halepensis* Mill	++
» *pinea* L	+
» *pence* Griseb	+
» *strobus* L	+
Thuya occidentalis L	—
Biota orientalis Endl	—
Juniperus communis L	—
» *oxycedrus* L	—
» *sabina* L	—
» *phœnicea* L	—
Taxus baccata L	—

Il n'en reste pas moins que, dans le Var, le Pin maritime constitue l'essence de prédilection de *O. erosus* Wol. qui attaque de préférence les

sujets souffreteux, mais à défaut, des arbres en parfaite santé apparente. En raison du déséquilibre physiologique déterminé chez le Pin maritime par la sécheresse estivale, des arbres atteints d'une déficience passagère peuvent être attaqués par *Orthotomicus erosus* Wol.; bien que secondaire, cet Insecte devient donc susceptible de provoquer des dégâts lorsqu'il entraîne le dépérissement de sujets qui, sans cette attaque, auraient normalement retrouvé leur vitalité au début de l'automne.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) Cette mission a été accordée par le Centre National de la Recherche Scientifique pour étudier les *Scolytidæ* des régions méditerranéennes.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique, 15, rue Claude-Bernard, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE. — *Résultats obtenus sur des sujets de troisième et de quatrième générations, issus de Poules Rhode Island Red traitées au sang de Pintade.* Note (*) de MM. **Pierre Leroy** et **Jacques Benoit**, présentée par M. Robert Courrier.

Les Poules Rhode Island Red injectées de sang de Pintade pendant plusieurs générations successives perdent, à partir de la 3e génération, la coloration noire du plumage apparue dès la 1re génération. Les descendants de sujets modifiés et *non traités* conservent, au contraire, la coloration caractéristique du plumage primitivement induite.

Dans un travail antérieur ([1]) l'un de nous a décrit les résultats obtenus sur deux générations issues de Poules Rhode Island Red (RIR) soumises à des injections répétées de sang de Pintade, d'après le schéma suivant. Des sujets RIR, génétiquement contrôlés (P) reçoivent une quantité donnée de sang étranger (200 ml). Après le traitement, ♂ et ♀ sont croisés entre eux. Leurs descendants F 1 sont divisés en deux groupes : 1° le groupe A qui ne sera plus injecté et qui donnera des générations F 2, F 3, F 4, ..., elles-mêmes non soumises au traitement; 2° le groupe B qui est injecté comme les parents (P). La F 2 issue de ce groupe est subdivisée en deux sous-groupes dont un seul continue à être injecté; et ainsi de suite pour les générations F 3, F 4,... (*fig.* 1).

Ce schéma a pour but de voir si les modifications observées en F 1 sont stables et se transmettent sans autre intervention ou si la répétition des injections altère de quelque façon les modifications obtenues.

Résultats. — Les sujets de 2e génération (F 2), qu'ils soient issus de parents injectés ou non, présentent les mêmes changements de pigmentation que ceux observés en F 1 et avec le même pourcentage (42,19 %).

Il n'en va pas de même en F 3 : une distinction apparaît entre la pigmentation du plumage des sujets issus de parents F 2 *traités* et sujets issus de F 2 *non traités.* En F 3 lorsque ces générations appartiennent au groupe A, c'est-à-dire *non réinjecté*, la majorité des sujets (72 %) conservent le type mélanisé précédemment décrit : le noir s'est intensifié dès les premières semaines qui suivent l'éclosion, aussi bien chez les ♂ que chez les ♀. Chez d'autres sujets (8 %) le plumage est de teinte gris marron foncé, mal définie, peu homogène. Les autres (20 %) ont conservé la pigmentation rouge acajou normale de la race RIR. Nous remarquons que l'expression du noir sur le plumage téléoptile est d'autant plus forte que le duvet des poussins est plus clair à la naissance. Certains viennent au monde couverts d'un duvet blanc laiteux sans trace de jaune ou de roux rappelant leur origine (*pl.*, *fig.* 1, 2, 3); lorsqu'ils sont adultes, le plumage est pratiquement

noir. La forme du corps est affinée, le poids corporel est inférieur au poids normal (de 800 à 1000 g); l'instinct « sauvage » se manifeste par une nervosité et une instabilité contrastant avec la placidité des témoins.

Si la F 3 appartient au groupe B, injecté de sang de Pintade, les petits qui naissent ne présentent plus les mêmes caractères que précédemment. Le plus souvent (80 % des cas) le duvet à l'éclosion est normal et le plumage téléoptile ne porte plus les teintes noires accentuées que nous avons observées en F 1 et F 2; cependant, la pigmentation de l'adulte est marron foncé, distincte du rouge acajou caractéristique de la souche d'origine.

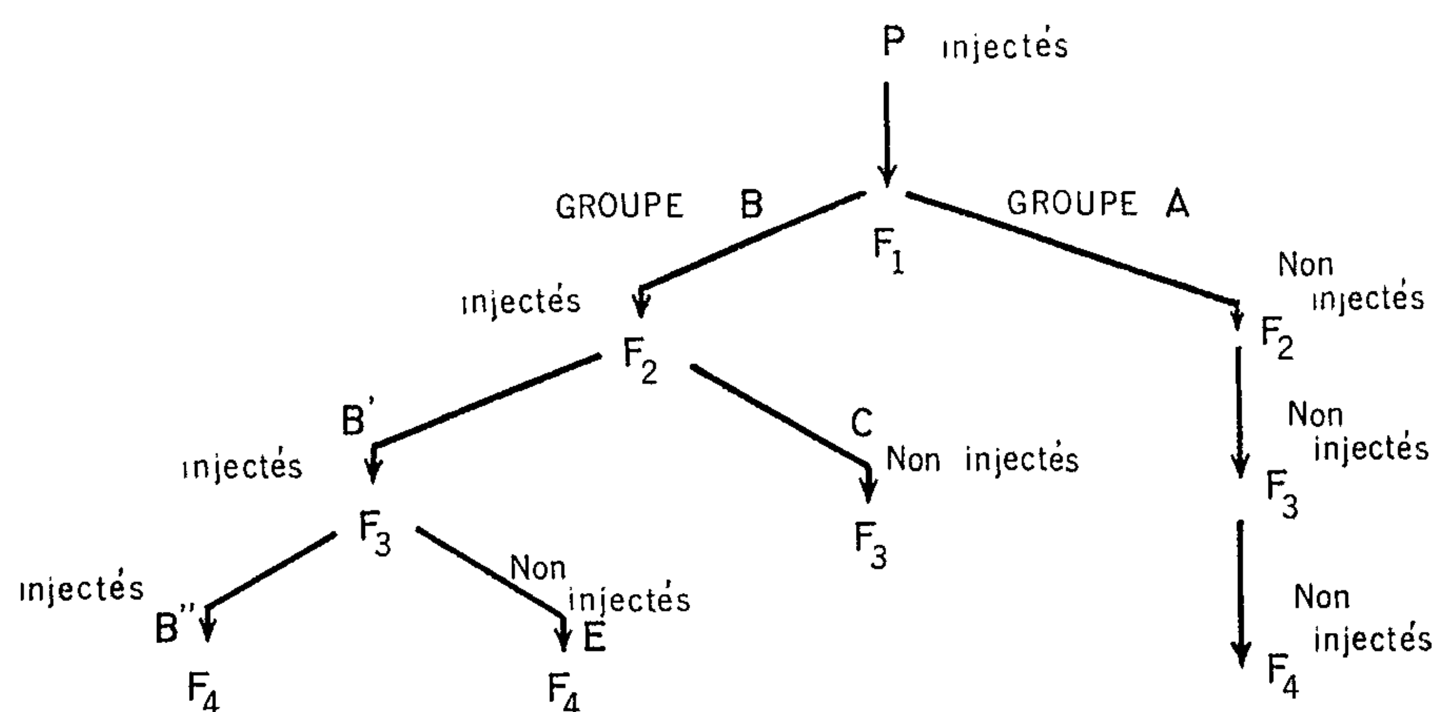


Fig. 1. — Diagramme du schéma expérimental.

Les sujets de 4ᵉ génération (F 4) issus de parents F 3 *non injectés* et mélanisés conservent la teinte noire très dense de leurs géniteurs; le plumage juvénile de la gorge et de la partie antérieure de la poitrine présente des plumes noires à extrémité beige foncé, bordée d'une frange terminale blanche. Cette répartition pigmentaire donne un dessin régulier qui caractérise cette génération (*pl.*, *fig.* 4, 5, 6).

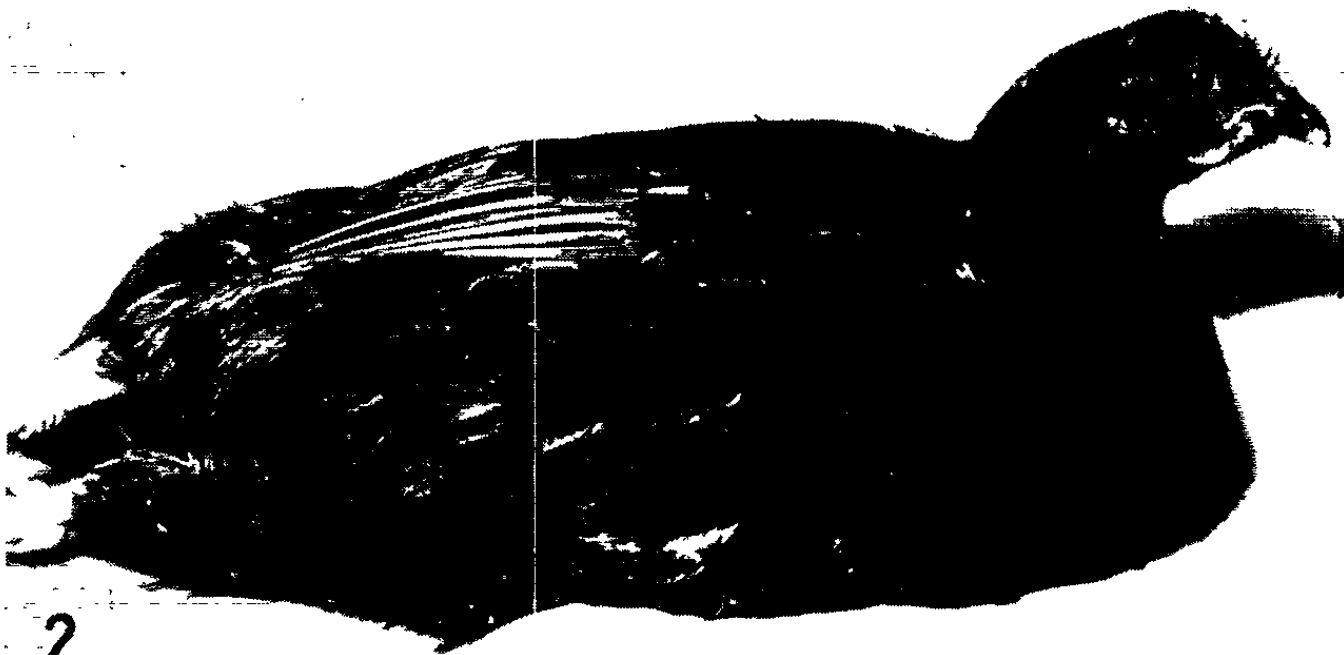
Les sujets de 4ᵉ génération (F 4) issus de parents F 3 du groupe B (*lignée injectée*) présentent un plumage normal, conforme au type d'origine. Aucun des 150 sujets devenus adultes n'est porteur de plumes à mélanisation spéciale, mais d'autres caractères signalés pour la F 3 : taille et poids corporel réduits, nervosité, ont persisté.

En résumé, en ce qui concerne la pigmentation, en F 1 20 % et en F 2 (que les géniteurs aient été ou non injectés de sang de Pintade) 42,19 % des survivants ont un plumage fortement teinté de noir, marqué d'irisations

EXPLICATIONS DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — *A gauche*, poussin témoin RIR M-44 âgé de 2 jours; *à droite*, poussin F 3, de même âge, issu de parents non injectés.
Fig. 2. — Poule adulte F 3 de parents non injectés; plumage noir intense.
Fig. 3. — Poule témoin RIR M-44, de même âge; plumage rouge acajou.


1


2


3


4


5


6

Fig. 4. — Poussins de 4[e] génération de lignée non injectée et témoins Rhode M-44 (à la naissance) : duvet des *témoins* rouge acajou.

Fig. 5. — Poulet de 4[e] génération de lignée non injectée. Plumage noir; plumes de la gorge et de la poitrine à extrémité beige foncé, bordées de blanc.

Fig. 6. — Poulet témoin Rhode M-44, de même âge (2 mois).

bleu vert. En F 3, 72 % des sujets issus de parents *non traités* et 20 % de sujets issus de parents *traités* présentent la même aberration pigmentaire. Enfin, en F 4 les sujets issus de parents *traités* reprennent la pigmentation

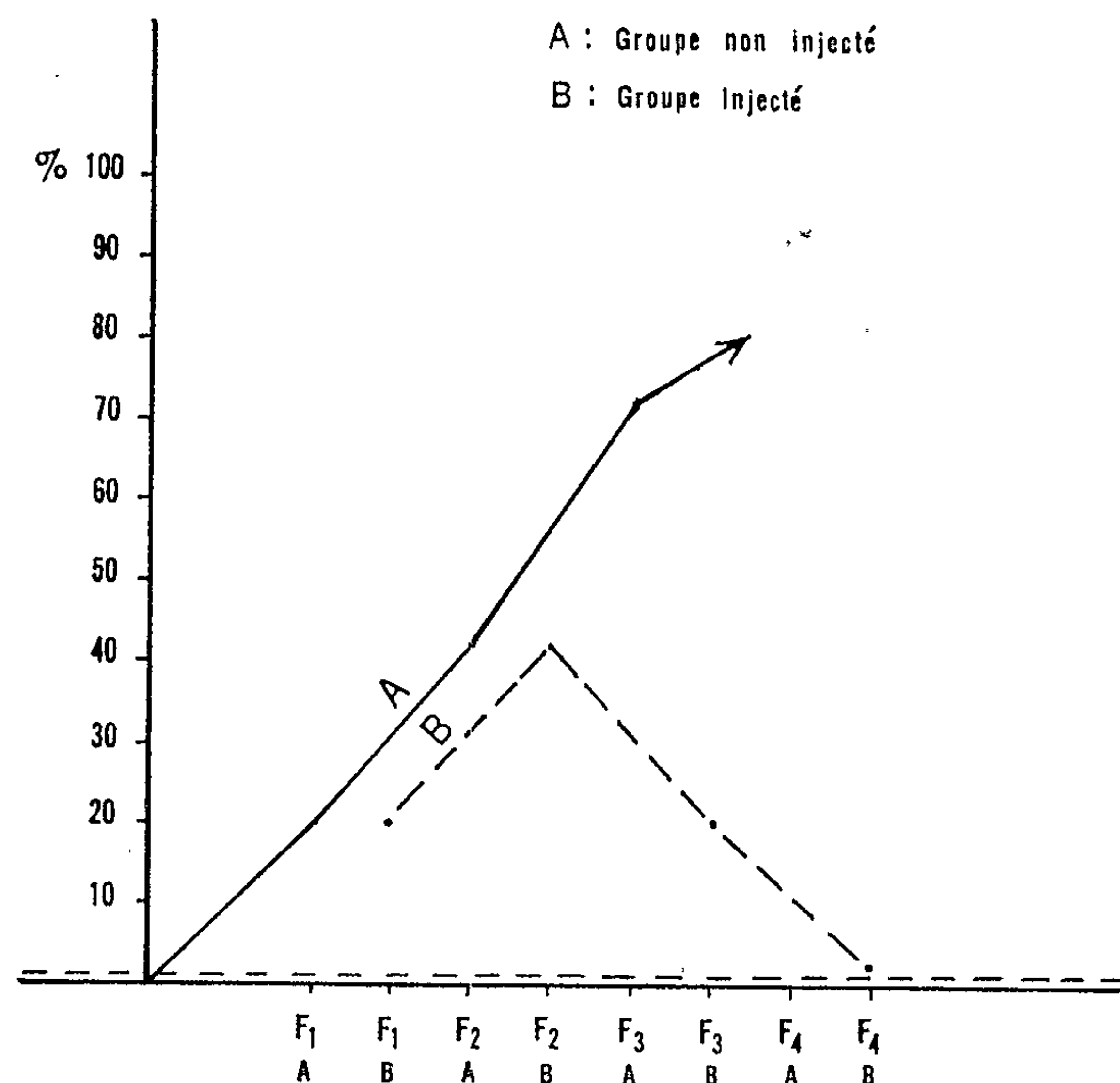


Fig. 2. — Pourcentage des animaux modifiés.

	F 1.	F 2.	F 3.	F 4.
Groupe A	20	42,19	72	80
» B	20	42,19	20	2

rouge acajou du plumage de la souche originelle, 2 % seulement sont légèrement aberrants. En revanche, les sujets F 4 nés de géniteurs *non traités* conservent le caractère pigmentaire de la lignée modifiée. La proportion dépasse actuellement 80 %; le pourcentage définitif ne pourra être établi qu'à la fin des éclosions de cette saison 1963 (*fig.* 2).

Ces résultats montrent que les injections à des sujets RIR, de sang de Pintade, répétées sans interruption d'une génération à l'autre, altèrent, à partir de la 3[e] génération, la chaîne des réactions enzymatiques responsables de la pigmentation aberrante induite dès la 1[re] génération. L'opposition qui existe entre le plumage des sujets de 3[e] et de 4[e] générations du groupe A (non injectés) et sujets du groupe B (injectés) fait penser à l'exis-

tence d'un « mécanisme répresseur » qui rendrait compte de la déficience de l'enzyme, nécessaire à l'expression du noir sur le plumage.

Il semble, en outre, que les divergences constatées entre lignée A et lignée B rendent moins vraisemblable l'hypothèse de l'action d'un virus mélanisant injecté avec le sang de Pintade.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) P. Leroy, *Bull. Biol. France et Belgique*, 96, 1962, p. 229.

(*Laboratoire de Photobiologie du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette.*)

BIOLOGIE. — *Hétérogénéité de la fécondité dans une souche de femelles parthénogénétiques de* Myzus persicæ (*Sulzer*). Note (*) de M. **Lucien de Reggi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une souche de *Myzus persicæ* ([1]), constituée au départ d'une dizaine d'individus, a été élevée en masse au laboratoire depuis décembre 1960, sur feuilles de chou âgé. Malgré le petit nombre d'insectes à l'origine, et le grand nombre de générations (de l'ordre de 75) qui se sont succédées dans des conditions comparables, nous avons remarqué que la fécondité des femelles était très variable. Nous avons cherché à préciser l'ampleur et la signification de ces variations.

Des individus parthénogénétiques nés en même temps sont élevés isolément en boîtes de matière plastique transparente, à couvercle grillagé, sur des fragments de feuilles de chou âgé. Les boîtes sont placées en étuve conditionnée (température : 22°C; humidité : 80 % HR; lumière : 14 h par jour). Le végétal est renouvelé tous les trois jours afin d'assurer une certaine homogénéité de l'alimentation. Aussitôt après la mue imaginale, les insectes donnent naissance, par viviparité, à des larves qui sont dénombrées et séparées de leurs mères à intervalles de 24 h. On note ainsi l'activité de reproduction de 43 femelles pendant une période de 7 jours.

La fécondité moyenne par femelle s'est révélée de 3,94 jeunes par jour, le nombre de jeunes pondus par une femelle pouvant varier de 0 à 8. On note d'autre part, que la fécondité moyenne a varié de 1,7 à 5 jeunes par jour selon les femelles pour la période de 7 jours considérée, et de 3,77 à 4,19 jeunes pour l'ensemble des 43 femelles selon les jours.

Cette variabilité dans la fécondité peut être considérée comme due à trois sources différentes : celle due aux mères, celle due au temps puisque l'expérience dure plusieurs jours, celle enfin inhérente à l'échantillonnage (limitation des dénombrements, influence des boîtes d'élevage, etc.). Il est donc possible de soumettre les données expérimentales à une analyse de la variance du type suivant.

Expérience concernant la fécondité de 43 femelles pendant une période de 7 jours.

Source de variation.	Degré de liberté.	Somme des carrés.	Variance.
Individus (I)	42	148,68	3,54
Jours (J)	6	11,04	1,84
Résiduelle (R)	252	403,20	1,60
Totale	300	562,92	

Interprétation :
F(I/R) = 2,22; Seuil 5 % : 1,00; Rapport significatif.
F(J/R) = 1,15; Seuil 5 % : 2,10; Rapport non significatif.

On peut conclure qu'il existe une variation significative de la fécondité entre individus. Bien que ceux-ci appartiennent tous à une lignée parthéno-

génétique et soient proches parents, une hétérogénéité se manifeste au niveau de l'activité reproductrice.

D'autres expériences réalisées dans des conditions différentes : taille de l'échantillon, période de l'année, qualité de la nourriture (en particulier usage de plantules de chou au lieu de chou âgé) conduisent toutes à cette conclusion, à condition que le nombre de jours consécutifs, que dure l'observation, ne dépasse pas 7; pour une durée plus longue, l'influence de l'âge sur la fécondité devient mesurable [de Reggi (2)].

Ces preuves répétées nous autorisent à affirmer que la variabilité observée n'est pas due au dispositif expérimental lui-même. En effet, les boîtes d'élevage sont manipulées chaque jour, changées de place dans l'étuve, la nourriture est renouvelée, les fragments de feuilles de chou choisis comparables entre eux. De plus, il est aisé d'observer que les Pucerons ne restent pas piqués dans la feuille longtemps au même endroit; ils explorent l'aliment proposé, et la boîte d'élevage, au moins une fois par jour. Autrement dit, aucun facteur du milieu ne paraît avoir pu agir de façon systématique.

Dès lors, nos résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Cognetti (3) et Cognetti et Dallari (4) qui ont pu sélectionner des individus aptères dans la descendance d'une femelle parthénogénétique de *Myzus persicæ*. S'ils se confirment, ils tendent à montrer que ce mode de reproduction n'est pas incompatible avec l'apparition d'une variabilité importante à l'intérieur des lignées, ce que nous contribuons à démontrer ici.

Ainsi l'ensemble de l'information récente renforce l'opinion soutenue à diverses reprises, à la suite de recherches écologiques, par exemple par Harrington (5) et Gaumont (6), selon laquelle la parthénogenèse, loin de constituer une impasse au point de vue évolutif, pouvait favoriser l'adaptation des Pucerons à des situations nouvelles et la différenciation de races physiologiques.

(*) Séance du 13 mai 1963.
(1) Donnée par M. Bonnemaison.
(2) *Thèse de 3e cycle de Biologie appliquée*, Lyon, 1963.
(3) *Boll. Zool., Ital.*, 27, 1960, p. 107-112.
(4) *Monit. Zool., Ital.*, 69, 1961, p. 1-2 et 3-8.
(5) *J. Écon. Ent.*, 38, 1945, p. 12-22.
(6) *Thèse Sc. Nat.*, Paris (*Ann. Inst. Nat. Agron. Fr.*, 43, 1957, p. 1-230).

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences de Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Variations du taux de mortalité et du temps de développement embryonnaire en fonction de la durée d'hivernation chez les œufs de* Bombyx mori *L.* Note (*) de M. **Pierre Teulade**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les races univoltines de *Bombyx mori* présentent une forte diapause qui ne peut être éliminée que par un séjour prolongé à basse température. Les travaux de A. Cubells [1] donnent les taux d'éclosion correspondant à diverses combinaisons des durées d'estivation et d'hivernation. J'ai été amené à compléter ses résultats, par l'observation des durées moyennes de développement embryonnaire, afin de pouvoir interpréter les variations de la radiosensibilité des œufs de Ver à soie [2].

J'ai utilisé des œufs de race univoltine (type 200/300 des Établissements Roustan). A leur sortie du réfrigérateur (à 3°C), ces œufs sont placés dans les conditions suivantes : température, 22°C; humidité relative, 80 %; photopériode artificielle de 14 h (7-21 h). Ils sont répartis en lots de 100 ou 150, chaque série comportant au moins trois répétitions. Pour l'analyse statistique de la mortalité, j'ai employé la méthode empirique de Lison [3] basée sur le calcul des intervalles de confiance. Les variations du temps de développement ont été testées par l'étude des intervalles de confiance de la moyenne.

Les résultats sont représentés par les graphiques ci-dessous.

On peut distinguer trois périodes dans les variations de la mortalité (*fig.* 1). Tout d'abord la mortalité décroît rapidement, pour atteindre après deux mois d'hivernation un palier où elle reste minimale. Le manque d'observations pour la période s'étendant de 120 à 220 jours de froid, ne me permet pas de déterminer la fin de ce palier, toutefois l'allure générale de la courbe conduit à la situer vers le milieu du cinquième mois. Dans la troisième partie, la mortalité augmente, assez lentement au début, puis de façon très rapide après 300 jours d'hivernation. On peut noter que, pour une durée sensiblement égale d'hivernation, les œufs ayant subi une estivation plus longue présentent une mortalité plus élevée.

Le temps de développement (*fig.* 2) varie d'une façon analogue, encore que les diverses phases soient moins nettement définies. Le palier semble débuter vers la fin du quatrième mois d'hivernation et dure assez longtemps. L'accroissement observé vers la fin reste peu important et il est vraisemblable qu'il ne le devient pas beaucoup plus par la suite.

Si l'on considère que le palier représente un stade optimal, correspondant à l'élimination complète de la diapause, on constate que celle-ci exige une hivernation plus longue lorsqu'on prend comme critère la vitesse de développement au lieu de la mortalité : pour une durée d'hivernation de deux mois, cette dernière a atteint une valeur minimale, alors que le temps de dévelop-

pement est encore très long (19 jours contre 14 après quatre mois d'hivernation).

On peut tenter d'interpréter cette différence de la façon suivante. Il existe une *partie dure* de la diapause qui ne s'élimine qu'à basse température. Il y a ensuite une diapause plus faible qui est éliminée normalement à 3°C, mais peut l'être aussi à 22°C.

Lorsque la *partie dure* est éliminée, les œufs peuvent éclore, toutefois la durée du développement est alors anormalement longue. On peut supposer, soit que le développement embryonnaire proprement dit ne reprend qu'après élimination complète de la diapause, soit qu'il est ralenti tant que cette élimination n'est pas totale. La mortalité minimale est

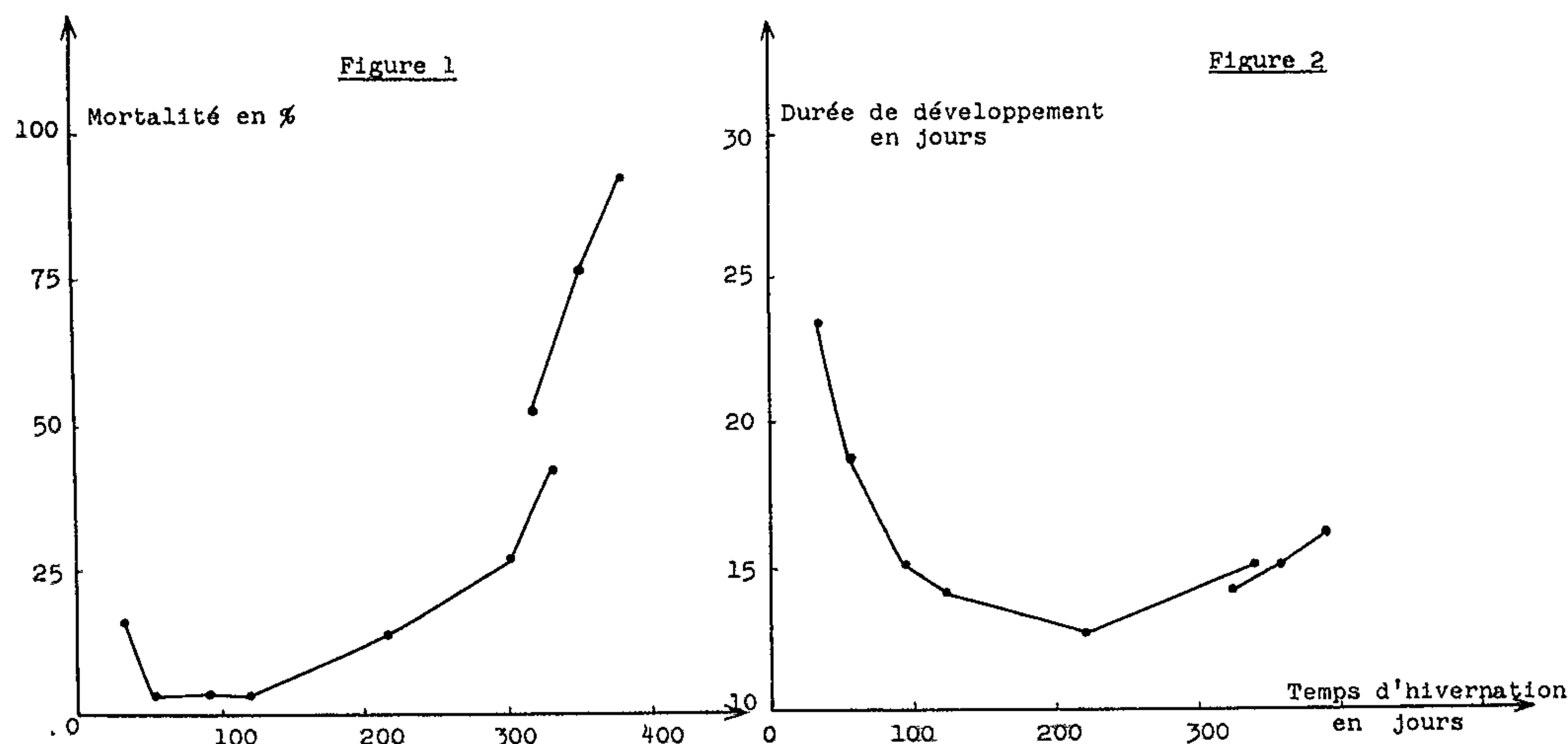


Fig. 1. — Variations de la mortalité en fonction de la durée d'hivernation.
Tous les points diffèrent significativement entre eux, à l'exception des points correspondant à 91 et 96 jours d'hivernation qui ne diffèrent pas du précédent et du suivant.

Fig. 2. — Variations de la durée du développement embryonnaire en fonction de la durée d'hivernation.
Tous les points diffèrent significativement entre eux, à l'exception des points correspondant, d'une part à 91 et 96 jours d'hivernation, d'autre part à 335 et 354 jours.
Le décalage de la dernière partie de chaque courbe est dû au fait que les œufs utilisés pour ces observations avaient subi huit mois d'estivation, alors que les autres n'avaient eu que six mois.

atteinte lorsque la *partie dure* est éliminée pour *tous les œufs*; de même, le temps de développement devient minimal après élimination totale de la diapause pour *tous les œufs*.

La troisième partie montre de façon très nette que le maintien prolongé des œufs à basse température leur est préjudiciable On peut l'assimiler, à un vieillissement qui affecte probablement le vitellus et l'embryon. En effet, pendant la diapause proprement dite, l'œuf perd 15 % de son poids; ce phénomène doit se poursuivre lors du maintien prolongé au froid, s'accompagner d'un appauvrissement ou d'une modification du *vitellus*, et entraîner une mortalité. Par ailleurs, l'augmentation du temps de déve-

loppement avec l'hivernation provient vraisemblablement d'une diminution de vigueur de l'*embryon*. On peut remarquer que la durée de développement commence à croître après 300 jours d'hivernation et qu'à ce moment la mortalité devient elle-même plus forte. Les effets défavorables des modifications du vitellus et de l'embryon doivent alors s'additionner.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) *Revue du Ver à soie*, 7, n° 3, 1955, p. 171-237.

(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1784.

(3) *Statistique appliquée à la Biologie expérimentale*, Gauthier-Villars, Paris, 1958, p. 324-325.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences de Lyon.*)

BIOPHYSIQUE. — *Propriétés électriques et dénaturation thermique d'une solution d'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de MM. **Maxime Hanss**, **Robert Viovy** et **Charles Sadron**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence, sur des solutions de DNA, de la disparition de l'incrément diélectrique et de l'augmentation de la conductivité en haute fréquence lors de la dénaturation thermique du biopolymère.

L'étude de la polarisation des doubles hélices de l'acide désoxyribonucléique (DNA) dans un champ électrique a préoccupé beaucoup d'auteurs. Certains notamment ont tenté de l'étudier à l'état solide sur des fibres à forte teneur en eau et contenant de ce fait un assemblage de doubles hélices dans la forme B, disposées parallèlement les unes aux autres et renfermant entre elles de l'eau interstitielle avec divers ions alcalins. Ces deux derniers facteurs sont à l'origine de difficultés d'interprétation des résultats observés (1) comme cela a déjà été signalé (2). C'est pourquoi, dans l'espoir d'une simplification des facteurs expérimentaux, les expériences sur les échantillons à l'état solide, dont le contenu en eau est difficilement contrôlable, ont été pour le moment abandonnées au bénéfice d'expériences effectuées sur des solutions étendues de DNA où l'on peut, en première approximation, admettre l'absence d'interaction entre chaque macromolécule.

Cette manière de faire permet en outre non seulement d'opérer sur des milieux mieux définis et de structure plus simple mais encore d'éviter dans une certaine mesure les difficultés expérimentales liées à l'imperfection des contacts électriques entre le milieu fibreux plus ou moins homogène et les électrodes.

C'est dans ce cadre de préoccupations que s'inscrit le travail que nous présentons et qui est relatif aux changements de propriétés diélectriques des solutions de DNA lorsqu'on change, par dénaturation thermique, la structure des macromolécules.

On sait déjà depuis 1945 qu'une solution de DNA présente un incrément diélectrique important (3). Par ailleurs Jungner signalait en 1950 la disparition de cet incrément après ébullition prolongée de la solution (4). Cette observation a été également rapportée récemment par Jerrard et Simmons (5) et O'Konski et coll. (6). Il nous a semblé intéressant d'étudier plus complètement les relations entre l'incrément diélectrique et la dénaturation thermique du DNA. Nous rapportons ici les premiers résultats de cette étude.

On prépare une solution stock de DNA en ajoutant progressivement 100 ml d'eau permutée à 100 mg de DNA de thymus de veau (7). Cette opération est faite à 4°C. Les prélèvements effectués à partir de cette solution stock, placés dans des tubes bouchés, sont portés chacun

à une température différente, stabilisée, pendant 30 mn, puis rapidement plongés dans de la glace fondante pendant 10 mn, ceci pour éviter une éventuelle renaturation.

L'échantillon utilisé contenait suffisamment de ClNa à l'origine pour que la solution stock, telle que nous l'avons préparée, présente une conductivité ionique égale à celle d'une solution de ClNa 10^{-3} M; cette force ionique est la limite inférieure à partir de laquelle le DNA commence à se dénaturer à la température ambiante. De toute façon le fait que, à la concentration et à la force ionique utilisée, la solution étudiée manifeste une hyperchromie sans équivoque (25 %) par traitement thermique,

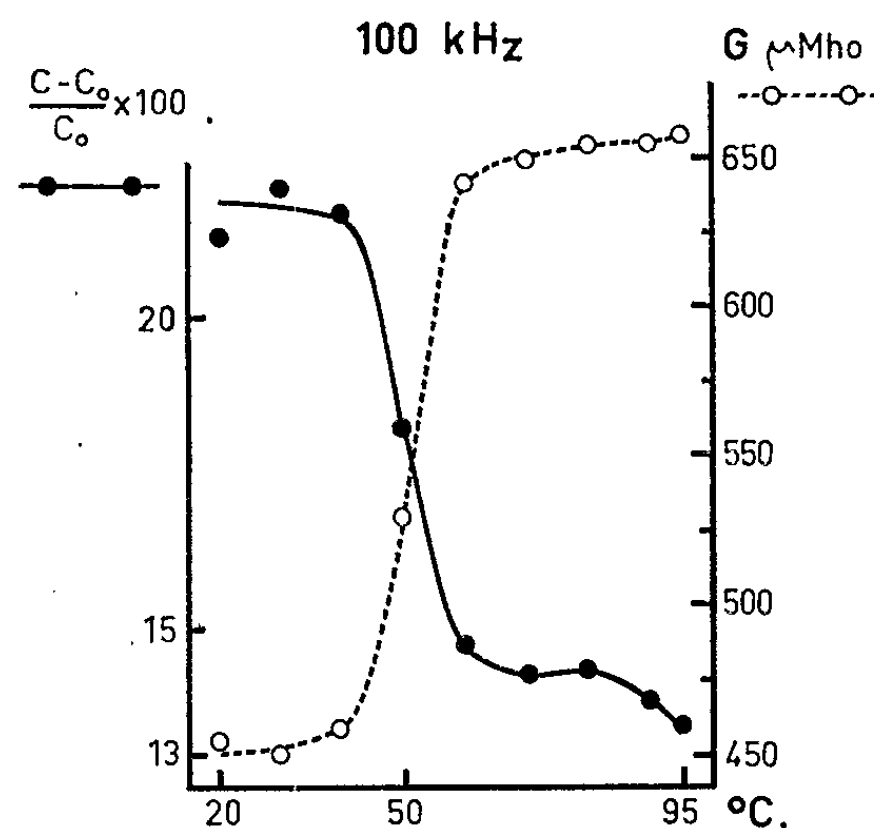


Fig. 1.

montre que cette solution était non ou peu dénaturée avant ce traitement. D'autre part la conductivité ionique est suffisamment faible pour que les propriétés attribuables aux molécules de DNA soient facilement mesurables.

La dénaturation est suivie par mesure de la densité optique (D. O.) à 2 600 Å, l'hyperchromie en ultraviolet étant un des principaux critères physiques de la dénaturation. Nous avons fait ces mesures sur chaque échantillon avant et après avoir effectué la mesure électrique. Aucune différence significative n'a été observée entre ces deux séries. La détermination de la D. O. est faite après dilution avec ClNa 10^{-3} M.

Un pont de mesure Wayne-Kerr B 601 est utilisé pour mesurer la capacité et la conductance parallèle équivalente d'une cellule de mesure contenant la solution, ceci entre 40 kHz et 10 MHz. Pour chaque fréquence de mesure nous pouvons éliminer des effets d'électrode résiduels (10 % à 100 kHz) ou de faibles effets d'inductance série (1 % à 2 MHz) grâce à des courbes de correction obtenues à partir de solutions de ClNa de concentration croissante. Un thermostat maintient la solution à $20 \pm 0,01$°C.

Nous avons représenté sur les figures 1 et 2 les variations du rapport $(C - C_0)/C_0$ à 100 kHz et 2 MHz en fonction de la température à laquelle a été porté l'échantillon. C représente la capacité de la solution de DNA et C_0, pour chaque fréquence et température, la capacité mesurée d'une solution de ClNa de même conductance que celle de la solution de DNA. Nous avons également porté sur ces graphiques les conductances G.

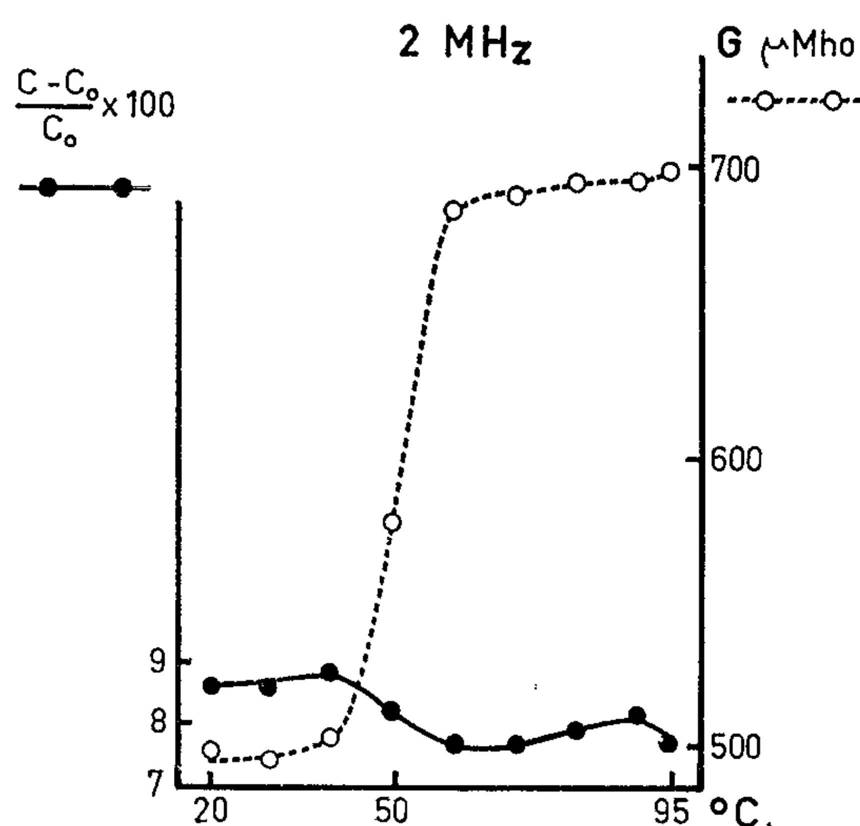


Fig. 2.

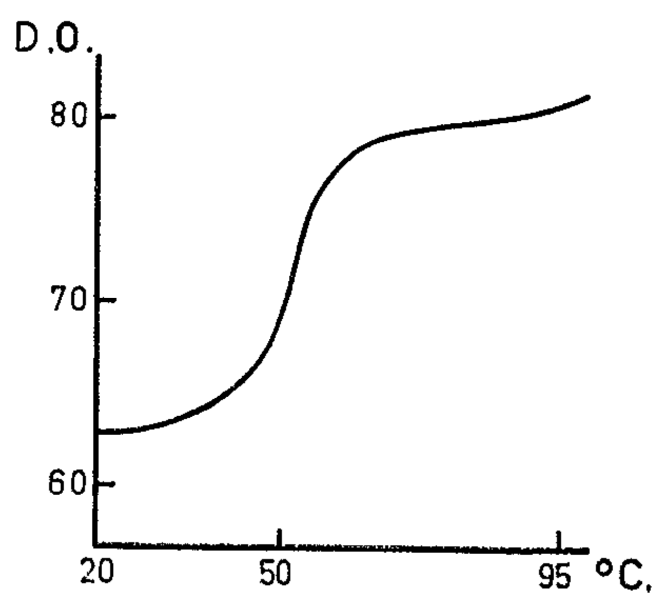


Fig. 3.

Le graphique 3 représente les variations de la D. O. On a effectué des mesures de dispersion diélectrique entre 40 kHz et 10 MHz pour les échantillons portés à 20, 50 et 95°. Nous avons pu observer une large zone de dispersion, qui correspond donc à une distribution importante du temps de relaxation, dont la valeur moyenne diminue cependant avec la dénaturation de l'échantillon. L'existence de cette dispersion explique que les variations de l'incrément soient faibles à 2 MHz, au contraire, l'incrément à 100 kHz présente une diminution brutale à 51°C; cette température est également retrouvée pour les courbes de conductance

et correspond à la température de dénaturation trouvée par la méthode optique.

Cette concordance entre les mesures électriques et optiques nous permet de conclure d'une part que la méthode que nous avons exposée peut constituer un test sensible et facile à mettre en œuvre de la dénaturation du DNA, d'autre part que cette dénaturation s'accompagne d'une perturbation importante de l'atmosphère ionique de la macromolécule atmosphère qui est responsable de la polarisation mesurée.

Ce travail a été exécuté en partie dans le cadre de la convention F. R. 102 de la Délégation générale de la Recherche scientifique et technique, et a bénéficié du concours et des conseils de M. Pierre Douzou.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) J. POLONSKY, P. DOUZOU et CH. SADRON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3414.
(2) P. DOUZOU, J. C. FRANCQ, M. HANSS et M. PTAK, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 926.
(3) G. JUNGNER, *Acta Physiol. Scandinav.*, 10, 1945, suppl. 32.
(4) I. JUNGNER, *Acta Physiol. Sccandinav.*, 20, 1950, suppl. 69.
(5) H. G. JERRARD et B. A. W. SIMMONS, *Nature*, 184, 1959, p. 4700.
(6) O'KONSKI et coll., Communication personnelle.
(7) DNA préparé suivant la méthode Kay, Simmons et Dounce par J. Pouyet au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg.

(*Division de Biophysique du C.R.S.S.A.,*
Laboratoire de Biophysique, du Muséum National d'Histoire naturelle,
61, *rue Buffon, Paris,* 5e.)

BIOPHYSIQUE. — *Polymorphisme des polypeptides de synthèse : structure des différentes phases du système acide poly-L-glutamique : diméthylformamide.* Note (*) de M. **Pedro Saludjian**, Mlle **Christiane de Lozé** et M. **Vittorio Luzzati**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie, au moyen de la diffraction des rayons X, le système acide poly-L-glutamique : diméthylformamide. On établit la structure des différentes phases, et l'on trouve que, selon la phase, le polypeptide adopte une des trois structures suivantes : hélice 3_{10}, hélice $3{,}6_{13}$ (α), hélice 4_{13} (ω).

Nous poursuivons, depuis plusieurs années, une étude systématique sur le polymorphisme des polypeptides de synthèse; nous avons déjà décrit les structures observées dans le poly-L-γ-glutamate de benzyle (PLGB), en système binaire avec différents solvants [1] [diméthylformamide (DMF), pyridine et métacrésol] et avec le système poly-L-ε-carbobenzoxylysine (PLCL) : DMF [2]. Nous rapportons ici les résultats obtenus avec le système acide poly-L-glutamique (PLGA) : DMF.

L'un des échantillons étudiés dans ce travail a été préparé par M. Spach ($M_w \sim 50\,000$), l'autre nous a été fourni par Pilot Chemical Corp. ($M_w \sim 80\,000$) : les résultats sont les mêmes avec les deux échantillons. L'étude expérimentale a été effectuée au moyen de la diffraction des rayons X selon les techniques décrites précédemment [1]. Les concentrations sont exprimées en poids de polypeptide par poids de solution.

Nous avons caractérisé les phases suivantes :

Phase isotrope. — On rencontre cette phase aux faibles concentrations ($c < 15\,\%$). Les diagrammes de diffraction des rayons X contiennent une tache de diffusion centrale, dont l'intensité est distribuée selon une loi qui est typique d'une solution de bâtonnets rigides. On peut alors [1] déterminer le rayon de giration des bâtonnets autour de leur axe (plus exactement le rayon de giration de la différence entre la densité électronique des bâtonnets et celle du solvant); puisque, en outre, l'intensité est mesurée à l'échelle absolue [1], il est possible de déterminer la valeur du paramètre $\mu(1-\rho_0\psi)^2$, où μ est le nombre d'électrons par unité de longueur (1 Å) du bâtonnet, ρ_0 est la densité électronique du solvant, ψ est le volume spécifique partiel (électronique) du polypeptide. Les valeurs expérimentales moyennes d'une série de 21 expériences, effectuées à des concentrations comprises entre 2 et 7 %, sont : $R_c = 4{,}5$ Å, $\mu(1-\rho_0\psi)^2 = 4{,}054$. Le volume spécifique partiel du PLGA dans la DMF a été déterminé expérimentalement [3] : $\bar{v} = 0{,}676\ \mathrm{cm^3.g^{-1}}$, d'où l'on tire $\psi = 2{,}132\ \text{Å}^3$ par électron. Avec ces valeurs numériques, et $\rho_0 = 0{,}3101$ électrons.Å^{-3}, on obtient $\mu = 35{,}3$ électrons.Å^{-1}. Si l'on admet que la structure du polypeptide est hélicoïdale, on peut caractériser l'hélice par la valeur de h, distance entre deux monomères successifs,

projetée sur l'axe de l'hélice; dans le cas du PLGA, on obtient $h = 1,93$ Å. Cette valeur de h est voisine de celle du PLGB, en solution dans la DMF (1), la pyridine (1), le métacrésol (1), l'acétophénone (4) et la cyclohexanone (4), et de celle de la PLCL, en solution dans la DMF (2). $h = 1,93$ Å est une valeur bien trop élevée pour que la structure du polypeptide puisse être celle de l'hélice α ($h = 1,5$ Å); nous avons émis l'hypothèse (1) que la structure est en réalité celle de l'hélice 3_{10}, pour laquelle $h = 2,0$ Å.

Phase cholestérique. — Dans le domaine de concentration compris entre 25 et 35 % environ, on rencontre la phase cholestérique qui, comme dans les cas du PLGB (1) et de la PLCL (2), est caractérisée par des phénomènes optiques singuliers, et par la présence d'une bande assez fine dans les diagrammes de diffraction. L'analyse de la variation de l'espacement de cette bande avec la concentration permet de déterminer la masse par unité de longueur du polypeptide (1), d'où l'on tire la valeur de h. On obtient ici $h = 1,5$ Å, en bon accord avec l'hélice α.

Phase paracristalline. — Entre $c = 42$ % et $c = 54$ % environ, on trouve la phase paracristalline, qui se manifeste par un ensemble de raies de diffraction, correspondant aux taches équatoriales d'un réseau hexagonal; la position des raies varie avec la concentration. La structure de cette phase, qu'on rencontre également dans le PLGB (1) et dans la PLCL (2), est celle d'un assemblage hexagonal de bâtonnets rigides, entre lesquels est logé le solvant. La masse par unité de longueur des bâtonnets, qu'on peut déterminer à partir de la variation des dimensions de la maille avec la concentration, est celle de l'hélice α. A une concentration particulière ($c = 48$ %), voisine de celle du composé stœchiométrique à deux molécules de DMF par monomère du PLGA, on observe, en plus des raies équatoriales, plusieurs raies fines et peu intenses, auxquelles il est possible d'attribuer des indices par rapport à un réseau cristallin à trois dimensions. La maille a une symétrie hexagonale, les groupes de symétrie possibles sont $P\,6_1$ et $P\,6_5$; les dimensions sont $a = 17,25$ Å, $c = 26,89$ Å. Cette maille a les dimensions qui conviennent pour loger une hélice α, avec 18 résidus en 5 tours, $h = 1,495$ Å. Nous avons rencontré une structure analogue dans le PLCL, sans solvant (2).

Phase quadratique. — Dans les diagrammes de rayons X pris à des concentrations comprises entre 70 et 90 % on observe plusieurs raies assez floues, auxquelles on peut attribuer des indices, par rapport à une maille quadratique à trois dimensions. A titre d'exemple, le diagramme qu'on obtient à ~ 65 %, à température ambiante, correspond à une maille, dont les groupes de symétrie possibles sont $P\,4_1 2_1 2$ et $P\,4_3 2_1 2$, les dimensions sont $a = b = 18,43$ Å, $c = 5,39$ Å. Une phase analogue a été décrite dans le poly-L-aspartate de benzyle (5), dans la poly-S-benzylthio-L-cystéine (6) et dans le PLCL (2). Le polypeptide adopte, dans cette phase, la structure de l'hélice 4_{13}, dite forme ω, avec $h = 1,35$ Å.

Polypeptide sec. — Dans les diagrammes de diffraction de préparations de PLGA, séchées sous vide, à partir de solutions dans la DMF, on observe quelques raies assez floues, correspondant aux taches équatoriales d'un réseau hexagonal; les dimensions du réseau sont en bon accord avec un assemblage hexagonal d'hélices α (7).

(*) Séance du 29 avril 1963.

(1) V. LUZZATI, M. CESARI, G. SPACH, M. MASSON et J. M. VINCENT, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 566.

(2) P. SALUDJIAN, C. DE LOZÉ et V. LUZZATI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1297.

(3) A. KOVACS et C. DE LOZÉ, Résultats non encore publiés.

(4) P. SALUDJIAN et V. LUZZATI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4104.

(5) E. M. BRADBURY, L. BROWN, A. R. DOWNIE, A. ELLIOTT, R. D. B. FRASER et W. E. HANBY, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 230.

(6) R. D. B. FRAZER, T. P. MAC RAE et J. W. STAPLETON, *Nature*, 193, 1962, p. 573.

(7) Ce travail a bénéficié de l'aide de Olin Mathieson (*Chem. Corp.*), en dehors des subventions françaises.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le comportement électrophorétique des prolamines du Blé en gel d'amidon.* Note (*) de MM. **Albert Bourdet**, **Pierre Feillet** et Mlle **Françoise Mettavant**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le comportement en gel d'amidon des prolamines du Blé, illustre l'hydrosolubilité de la fraction gliadine et précise son individualité par rapport aux autres types protéiques présents. Apparemment seules responsables de l'hétérogénéité protéique du gluten en électrophorèse, les prolamines se résolvent en plusieurs composants différant en nombre (voisin de 15) et en mobilité selon le Blé considéré.

Si l'on admet toujours que le gluten de Blé est formé de l'association des deux fractions gliadine (prolamine soluble dans l'alcool) et gluténine (gluténine insoluble dans l'alcool) définies par Osborne, il est désormais nettement établi que sa constitution protéique est en fait beaucoup plus complexe.

Déjà entrevue dans des travaux plus anciens, l'hétérogénéité du gluten a été démontrée récemment par chromatographie [(16), (18)], électrophorèse de frontières [(1), (5), (6), (8), (12)], électrophorèse de zone sur papier, sur gel de polyacrylamide (11) et sur gel d'amidon [(2), (3), (4), (7), (19)]. Cette dernière technique s'est révélée la plus sensible pour résoudre les différents composants du gluten, mais des divergences subsistent encore quant à leur nature et à leur nombre.

A partir d'une dispersion acétique de gluten Elton (3) identifie huit fractions qui figurent également parmi les 20 séparées ensuite (4) à partir d'une dispersion lactique de farine. Du gluten dispersé dans le même milieu par Kaminski (7) est scindé en 21 fractions; ce nombre est réduit à 12 lorsque la farine, d'où provient le gluten, a été privée de ses protéines hydrosolubles. Coulson (2) observe qu'un extrait acétique de farine, préalablement délipidée et traitée par une solution saline, est scindé en plus de 20 constituants. Dans des conditions similaires, Woychik et coll. (19) identifient neuf fractions dont l'une, de mobilité nulle, est attribuée à la gluténine.

Cette homogénéité apparente de la gluténine en électrophorèse [(4), (9), (17)] la distingue de la gliadine, dont l'hétérogénéité, déjà pressentie il y a 30 ans, est actuellement un fait établi. Par électrophorèse de frontières [(5), (10), (13)], la gliadine a été scindée en 3 à 4 constituants et en 6 (15) ou 7 (17) par électrophorèse de zone. En gel d'amidon, la préparation souillée de protéines solubles étudiée par Elton (4) se révèle hétérogène et l'extrait éthanolique de farine préparée par Kaminski (7) se résoud en 19 constituants dont les 10 plus importants sont attribués à la gliadine.

Les divergences qui ressortent des précédents travaux résultent peut-être de ce que, visant à étudier les protéines du Blé dans leur ensemble, la

plupart des auteurs ont travaillé sur des dispersions acides extrayant indistinctement les différents types protéiques présents dans la farine ou le gluten. Il nous est apparu préférable de considérer la seule fraction gliadine dont les caractéristiques de solubilité sont mieux définies et qui, de ce fait, présente l'avantage de fournir des solutions vraies parfaitement limpides.

L'objet de cette Note est d'étudier, en mettant à profit le pouvoir de résolution élevé du gel d'amidon, le comportement électrophorétique de la gliadine comparativement aux autres types protéiques et de préciser son hétérogénéité en fonction de la nature même du Blé.

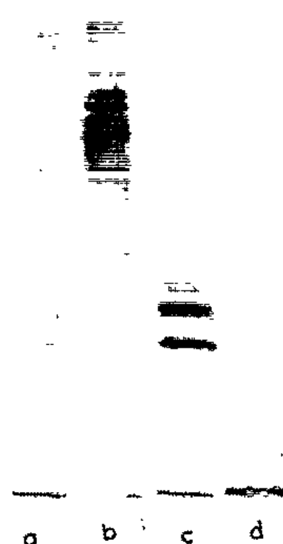


Fig. 1.

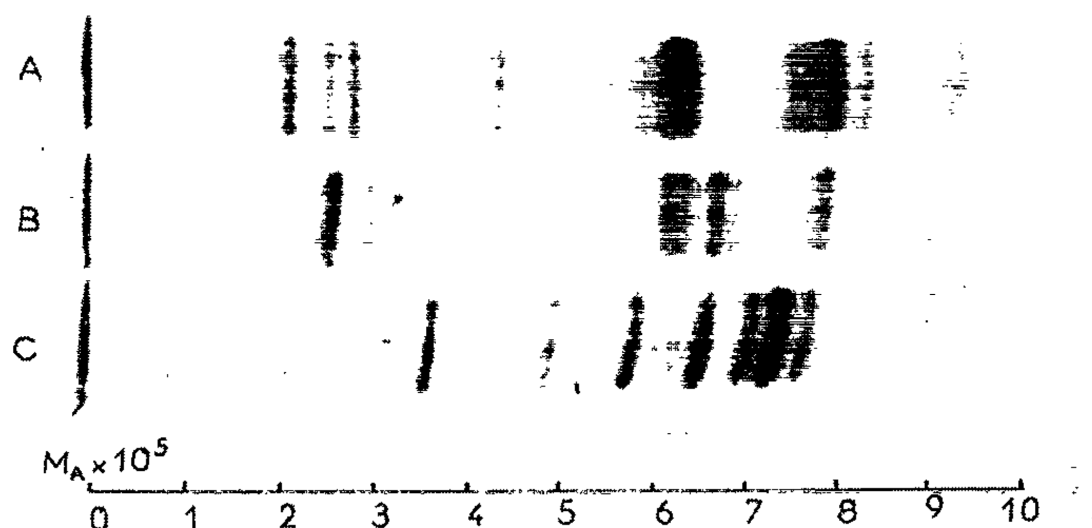


Fig. 2.

Nos conditions expérimentales ont été les suivantes : la farine (70 % environ du grain) est traitée au froid par NaCl 0,5 M pour en isoler albumines et globulines [11]. La gliadine est alors solubilisée dans l'éthanol (titre final : 60°) par dispersion énergique du résidu. L'extrait obtenu après centrifugation contient 100 mg de protéine par millilitre et est utilisé tel quel pour l'électrophorèse, ce qui évite tout risque de transformation ultérieure de la gliadine sans nuire à sa résolution

Le protocole expérimental de Coulson [2] [amidon à 10 % dans un tampon lactate Al pH 3,25, $\mu = 0,005$ environ, additionné d'urée 0,5 M], a également efficacement contribué à la qualité des diagrammes. La migration a lieu pendant 4 h 30 mn à 10 V/cm et la révélation utilise la nigrosine (0,05 % dans l'acide acétique 50 %). Nous avons vérifié que l'urée améliore la résolution sans la modifier et que les bandes colorables à la nigrosine le sont également au bleu de bromophénol et à l'amidoschwartz, mais avec beaucoup moins d'intensité et de netteté.

Afin de préciser l'individualité de la fraction gliadine ainsi extraite, nous avons soumis parallèlement à l'électrophorèse (2 h à 9 V/cm) : *a.* un extrait aqueux de farine; *b.* une préparation d'albumine isolée et purifiée selon Pence [11] à partir d'un extrait salin de farine; *c.* un extrait éthanolique de gliadine; *d.* une solution de gluténine dans le chloroéthanol

aqueux obtenue à partir de farine, après extraction des albumines, des globulines et de la gliadine.

Les diagrammes de la figure 1 montrent que les fractions *b*, *c* et *d* sont parfaitement différenciées. Le comportement électrophorétique des fractions *c* et *d* vérifie donc pleinement la conception dualiste d'Osborne sur la constitution du gluten, confirme la non-mobilité de la fraction gluténine et tend à prouver que la gliadine est seule responsable de l'hétérogénéité électrophorétique des protéines du gluten.

Le diagramme relatif à l'extrait *a* infirme par contre la spécificité du critère d'hydrosolubilité définissant les albumines, puisque l'eau solubilise en même temps une proportion importante de gliadine. L'électrophorèse illustre donc de façon directe les propriétés hydrosolubles de la gliadine déjà démontrées indirectement [14]; nous avons vérifié de la même façon que NaCl réduit cette solubilité dans l'eau [15].

Ayant montré, dans nos conditions expérimentales, que l'éthanol extrait spécifiquement la gliadine des farines à l'exclusion de tout autre groupe protéique, nous avons comparé le comportement électrophorétique des prolamines extraites de trois blés génétiquement purs, représentés par deux variétés A et B de *Triticum vulgare* et une variété C de *Triticum durum*, dont les farines ont une teneur en azote total respective de 2,42, 2,50 et 2,87 %, la fraction gliadine représentant elle-même 39,3, 45,1 et 48 % de l'azote total.

Les diagrammes de la figure 2 montrent que chaque prolamine se résoud en un certain nombre de composants, caractérisés individuellement par leur mobilité apparente

$$\mathrm{MA} = \frac{\mathrm{L(cm)}}{t\mathrm{(s)} \times \mathrm{E(V/cm)}}$$

et dont le total s'élève à 14, 16 et 15 respectivement pour A, B et C. Pour les trois blés examinés, on compte 27 composants différents dont les mobilités, réparties en deux groupes, sont comprises entre 2 et $9{,}6.10^{-5}$.

Certains composants sont présents simultanément : 5 sont communs à A, B et C, 4 communs à A et B, et 4 à B et C. D'autres, par contre, ne sont décelables que dans une seule préparation. C'est le cas des cinq composants 2, 2,5, 2,8, 7,1 et 9,6 du blé A; des trois composants 2,6, 3 et 6,9 du blé B; des six composants 4, 4,9, 5,8, 7,8, 9,1 et 9,4 du blé C.

Les prolamines des blés A et B (*T. vulgare*), très différentes entre elles par leur diagramme, le sont davantage encore de celles du blé C (*T. durum*). La mobilité moyenne des composants du groupe le plus lent, par exemple, est de 4,3 pour C et respectivement de 3,4 et 3,7 pour A et B.

Plusieurs travaux ont déjà tenté, à l'aide de la chromatographie [16], de l'électrophorèse de frontières [[1], [6]] ou en gel d'amidon [[4], [19]], d'établir des différences variétales ou spécifiques entre les blés par l'intermédiaire de leurs protéines constituantes extraites globalement à l'état

de dispersions acides. Mais le plus souvent les diagrammes obtenus se sont révélés peu significatifs et d'une interprétation délicate.

Les résultats exposés dans cette Note mettent en évidence que les prolamines, extraites de farines à l'état de solutions alcooliques directement soumises à l'électrophorèse, se différencient des autres types protéiques présents et se résolvent en plusieurs composants différant en nombre et en mobilité selon le Blé considéré.

Un travail en cours se propose de préciser si ces différences sont en rapport avec les caractères génétiques des blés, indépendamment des facteurs du milieu.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) J. Cluskey et coll., *Cereal Chem.*, 38, 1961, p. 325.
(2) C. Coulson et A. Sim, *Biochem. J.*, 80, 1961, p. 46 P.
(3) G. Elton et J. Ewart, *Nature*, 187, 1960, p. 600.
(4) G. Elton et J. Ewart, *J. Sc. Food Agric.*, 13, 1962, p. 62.
(5) J. Holme et D. Briggs, *Cereal Chem.*, 30, 1959, p. 321.
(6) R. Jones et coll., *Arch. Biochem. Biophys.*, 84, 1959, p. 363.
(7) E. Kaminski, *J. Sc. Food Agric.*, 13, 1962, p. 603.
(8) J. Kelley et V. Kœnig, *J. Sc. Food Agric.*, 14, 1963, p. 29.
(9) K. Kondo et H. Chiba, *Bull. Res. Food Sc. Kyoto*, 6, 1951, p. 88.
(10) K. Kondo et Y. Owada, *Bull. Res. Food Sc. Kyoto*, 7, 1952, p. 19.
(11) J. Lee, *Biochim. Biophys. Acta*, 69, 1963, p. 159.
(12) P. Meredith et coll., *J. Sc. Food Agric.*, 11, 1960, p. 329.
(13) G. Mills, *Biochim. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 274.
(14) J. Pence et coll., *Cereal Chem.*, 31, 1954, p. 29.
(15) M. Rohrlich et W. Essner, *Bundesf. Getreide. ber.*, 1961, p. 25.
(16) D. Simmonds et D. Winzor, *Austr. J. Biol. Sc.*, 14, 1961, p. 690.
(17) E. Waldschmidt-Leitz et coll., *Hoppe Seyl. Z.*, 308, 1957, p. 257.
(18) J. Woychick et coll., *Arch. Biochem. Biophys.*, 91, 1960, p. 235.
(19) J. Woychick et coll., *Arch. Biochem. Biophys.*, 94, 1961, p. 477.

(*Laboratoire de Recherches sur la qualité des blés, I. N. R. A., 16, rue Nicolas-Fortin, Paris, 13e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence constante des acides pyruvique et α-céto-glutarique dans les moûts de raisins et les vins.* Note (*) de MM. **Jacques Blouin** et **Émile Peynaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les acides cétoniques, en particulier l'acide pyruvique et l'acide α-céto-glutarique, jouent un rôle important dans le métabolisme des végétaux supérieurs, des levures et des bactéries, en tant que corps intermédiaires du cycle carboxylique et des fermentations des sucres. En conséquence ils existent à doses très faibles dans divers liquides biologiques tels que le sang et l'urine, ainsi que dans des boissons fermentées comme la bière ([1]) et le cidre ([2]). Par deux techniques de principes différents, la chromatographie sur papier des 2.4-dinitrophénylhydrazones et le dosage enzymatique, nous avons pu caractériser et doser ces deux acides dans les moûts de raisins et dans les vins où, à notre connaissance, ils n'avaient jamais encore été signalés.

Ces deux cétoacides sont chromatographiés sous forme de 2.4-dinitro-phénylhydrazones selon la technique suivante ([3]). On fait réagir pendant 5 mn seulement, un excès de 2.4-dinitrophénylhydrazine en milieu chlor-hydrique avec le milieu à étudier; on extrait la totalité des 2.4-dinitro-phénylhydrazones ainsi formées par l'acétate d'éthyle, d'où l'on déplace les 2-4.dinitrophénylhydrazones des cétoacides par une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 %. Après acidification de la phase aqueuse, on extrait à nouveau ces 2.4-dinitrophénylhydrazones par l'acétate d'éthyle; on concentre à une quantité très faible de solvant pour procéder à la chromatographie.

En remplaçant lors de la première extraction l'acétate d'éthyle par le butanol, on extrait semi-sélectivement la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'acide α-cétoglutarique et en utilisant le benzène on extrait préférentielle-ment les 2.4- dinitrophénylhydrazones de l'acide pyruvique. La chroma-tographie est réalisée de façon ascendante avec le papier Whatman n° 4 et le solvant butanol saturé d'ammoniaque 4 % ou butanol-éthanol-ammoniaque 0,5 N (7-1-2) ([4]). L'identification des taches ainsi obtenues se fait par comparaison avec des taches témoins par observation directe ou sous lumière ultraviolette, ou mieux après pulvérisation de soude alcoolique 5 N qui révèle les taches caractéristiques de l'acide pyruvique en brun, l'acide α-cétoglutarique en jaune vert, l'acide glyoxylique en rouge brique.

Pour le dosage de ces deux acides nous avons utilisé leur réduction enzymatique mesurée par spectrophotométrie. En présence de lactico-déshydrogénase (LDH), l'acide pyruvique est, à pH 6,8, quantitativement réduit en acide lactique par la diphosphopyridine nucléotide réduite (DPN-H), tandis qu'à pH 7,6 l'acide α-cétoglutarique est réduit en acide glutamique en présence de glutamatedéshydrogénase (GLDH). Dans

chaque cas on mesure l'excès de DPN-H par photométrie à 340 mμ, selon les principes préconisés par les Laboratoires Boehringer (Mannheim) qui nous ont fourni les enzymes nécessaires. Ces méthodes, d'une spécificité quasi absolue, rapides car ne nécessitant pas de purifications préalables, et sensibles ont trouvé ici une application extrêmement intéressante dans l'analyse fine des vins, où elles n'avaient jamais été utilisées jusqu'alors.

L'utilisation conjointe de ces deux techniques, d'une part la chromatographie semi-quantitative des 2.4-dinitrophénylhydrazones et d'autre part la colorimétrie dans leurs extraits carbonatés ([3]), nous ont permis de mettre en évidence pour la première fois, la présence constante d'acide pyruvique et d'acide α-cétoglutarique dans tous les moûts de raisins (une dizaine) et tous les vins blancs de Bordeaux (une vingtaine), que nous avons examinés. L'acide pyruvique se rencontre à des doses allant de 20 à 70 mg/l, et l'acide α-cétoglutarique à des doses allant de 15 à 40 mg/l. Les facteurs influant sur ces teneurs restent à étudier. Elles sont liées à la physiologie de la vigne, de la maturation et de la pourriture de raisins, ainsi qu'aux conditions des fermentations alcoolique et, vraisemblablement, malolactique. Ces valeurs ont, outre leur intérêt documentaire en ce qui concerne ces constituants normaux des vins, une grande importance dans l'explication des combinaisons, dont une large fraction est encore inconnue, formées par l'anhydride sulfureux ajouté au vin, notamment dans les vins liquoreux. En effet pour une teneur en anhydride sulfureux libre de 100 mg/l, 50 mg d'acide pyruvique combinent environ 30 mg d'acide sulfureux et 50 mg d'acide α-cétoglutarique en combinent 18 mg. La somme de ces deux combinaisons représente un pourcentage important de l'anhydride sulfureux combiné résiduel inconnu. La mise en évidence de la présence constante d'acide pyruvique et d'acide α-cétoglutarique dans les moûts de raisins et les vins contribue ainsi à résoudre le difficile problème œnologique des combinaisons de l'anhydride sulfureux.

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) Y. Kuroiwa et E. Kokubo, Report, *Res. Labs. Kirin Brewery C° (Japan)*, 2, 1959, p. 49-53, in *Wallerstein Laborattories Communications*, 24, 1961, p. 340.
([2]) G. C. Whiting et R. A. Coggins, *J. Sc. Fd. Agric.*, 12, 1960, p. 705-709.
([3]) T. E. Friedmann et G. E. Haugen, *J. Biol. Chim.*, 147, 1943, p. 415.
([4]) M. F. S. El Hawary et R. H. S. Thompson, *Biochem. J.*, 55, 1953, p. 340-347.

(Station agronomique et œnologique, Bordeaux.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet des hormones sur la répartition des nucléotides libres adényliques du cerveau de Rat.* Note (*) de MM. **Michel Ramuz** et **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

L'administration de thyroxine ou d'hydrocortisone de même que la thyroïdectomie ne modifient pas la répartition des nucléotides adényliques du cerveau du Rat. La surrénalectomie provoque une diminution significative du taux d'adénosine triphosphate (ATP) et du rapport ATP/ADP témoignant d'une baisse globale du niveau des phosphorylations oxydatives.

Il est bien établi que les nucléotides libres jouent dans le métabolisme intermédiaire un rôle prépondérant ([1]) aussi bien en ce qui concerne les réactions libérant de l'énergie que celles présidant à la biosynthèse des acides ribonucléiques (RNA) ([2]), polysaccharides ([3]), phosphatides ([4]) et protéines ([5]). Ceci conduit à penser que les nucléotides libres doivent être impliqués dans les phénomènes de régulation des nombreuses chaînes métaboliques des différents organes. Nous avons abordé l'étude du rôle des glandes endocrines dans le métabolisme des nucléotides libres en recherchant les effets des hormones cortisosurrénaliennes et thyroïdiennes sur la répartition des nucléotides libres adényliques du cerveau du Rat, comme cela a été déjà fait pour d'autres tissus [([6]), ([7])].

Nos essais ont porté sur 170 rats répartis en 17 lots. Nous avons réalisé un syndrome hyperhormonal, par injection d'hydrocortisone ou de thyroxine, et un syndrome hypohormonal par surrénalectomie et thyroïdectomie. Cette dernière a été complétée par l'administration de ^{131}I pour détruire les glandes aberrantes ou les fragments susceptibles de donner lieu à une hypertrophie compensatrice. Les nucléotides libres sont séparés par chromatographie sur colonne de résine échangeuse d'ions, selon la technique de W. Cohn ([8]) modifiée par R. B. Hurlbert, H. Schmitz, A. E. Brumm et V. R. Potter ([9]). Étant donné la facilité d'hydrolyse des nucléosides polyphosphates, des précautions strictes de froid ont été prises lors du sacrifice et de l'extraction ([10]).

Les résultats de nos essais sont rapportés dans les tableaux ci-après.

Tableau I.

Nucléotides libres adényliques du cerveau de Rat.
(μmoles/100 g de poids frais.)

	Normal.	Après hydrocortisone.	Après surrénalectomie.	Après thyroxine.	Après thyroïdectomie.
AMP...	3,2 ± 2,1	0,6 ± 1,1	9,8 (*) ± 1,2	6,2 ± 2,4	0,4 ± 0,6
ADP...	18,2 ± 5,0	12,7 ± 4,2	24,8 (**) ± 6,0	22,1 ± 5,5	17,3 ± 4,8
ATP...	140,0 ± 6,2	140,8 ± 7,4	124,0 (***) ± 9,9	139,3 ± 8,0	148,2 ± 9,4

(*) p inférieur à 0,001; (**) p inférieur à 0,001; (***) p égal à 0,05.

TABLEAU II.

Nucléotides libres adényliques du cerveau de Rat.
(Pour-cent des nucléotides d'une même base.)

	Normal.	Après hydrocortisone.	Après surrénalectomie.	Après thyroxine.	Après thyroïdectomie.
AMP....	2,0 ± 1,0	0,5 ± 0,9	6,1 (*) ± 1,2	4,0 ± 1,9	0,4 ± 0,7
ADP....	7,9 ± 3,1	7,9 ± 2,5	15,8 (**) ± 4,3	10,2 ± 3,0	9,3 ± 2,4
ATP......	86,8 ± 1,5	91,5 ± 2,0	78,1 (***) ± 3,7	84,3 ± 2,1	89,9 ± 3,3

(*) *p* inférieur à 0,001 ; (**) *p* inférieur à 0,001 ; (***) *p* inférieur à 0,01.

Il en ressort que les rats traités par l'hydrocortisone et par la thyroxine n'ont montré aucune modification de la répartition des nucléotides libres adényliques du cerveau. Il en est de même des rats thyroïdectomisés. Par contre, la surrénalectomie est suivie de certaines altérations qui ne sont pas entièrement superposables à celles décrites dans le sang (6) et le foie (7). On voit tout d'abord une baisse systématique de l'ATP de 15 %, au profit de l'AMP et de l'ADP, que nous avons retrouvée dans toutes les expériences effectuées sans changement de la quantité totale des nucléotides adényliques. Les différences apparaissent particulièrement évidentes quand on considère la répartition des divers types de nucléotides adényliques, AMP, ADP, ATP. On note un accroissement important du taux relatif d'ADP et une baisse de celui de l'ATP. Ces modifications qui s'avèrent significatives au calcul statistique semblent être directement en liaison avec le déficit en hormones surrénaliennes, aucun autre facteur, en particulier les troubles d'oxygénation du cerveau, ne semble pas pouvoir être invoqué. L'absence de changement sous l'effet de la thyroxine alors qu'on en a observé dans d'autres organes peut s'expliquer par le fait que la thyroxine ne traverse pas la barrière hémoméningée. Néanmoins, il est intéressant de souligner que la thyroïdectomie ne s'accompagne d'aucune variation de la répartition des nucléotides adényliques dont on connaît le rôle dans le métabolisme énergétique.

Ce travail a été effectué avec la subvention NB-03083 de l'U. S. Public Health Service en dehors des subventions françaises.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) P. MANDEL et J. D. WEILL, *J. Physiol.* (Paris), 54, 1962, p. 199.
(2) P. MANDEL, *Colloque sur les acides ribonucléiques et polyphosphates*, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, n° 106, 1962, p. 25.
(3) J. L. STROMINGER, cité par R. M. BURTON dans *The Neurochemistry of Nucleotides and amino acids*, R. O. Brady et D. B. Tower, John Wiley and Sons, New York, 1960, p. 51.
(4) E. P. KENNEDY et S. B. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 255.
(5) E. B. KELLER et P. C. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 45.
(6) I. KULIC-JAPUNDZIC, *Thèse d'Université de Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1962, 111 pages dactyl.
(7) E. REID, dans *Cell Mechanisms in Hormone production and action*, P. C. Williams et C. R. Austin, Cambridge University Press, 1961, p. 149.
(8) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1471.
(9) *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 23.
(10) P. MANDEL et S. HARTH, *J. Neurochem.*, 8, 1961, p. 116.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'isolement et la synthèse d'une nouvelle guanidine monosubstituée biologique, l'acide guanidoéthyl-méthyl-phosphorique et sur le phosphagène correspondant, l'acide* N'-*phosphoryl-guanidoéthyl-méthyl-phosphorique.* Note (*) de MM. **Nguyen-Van Thoai**, **Fernando di Jeso** et Mme **Yvonne Robin**, présentée par M. Jean Roche.

Au cours de nos recherches sur la répartition des dérivés guanidiques et des phosphagènes chez les Polychètes, nous avons examiné un groupe de vers appartenant au genre *Ophelia*, dont les uns, *O. neglecta* Schneider et *O. bicornis* Savigny, ont été pêchés dans les environs du laboratoire de Roscoff, les autres, *O. radiata* Delle Chiaje, fournis par la Station zoologique de Naples.

Dans les trois espèces, morphologiquement très proches, nous avons trouvé trois dérivés guanidiques différents et les trois phosphagènes correspondants. Chez *O. radiata* nous avons identifié, à l'aide de techniques chromatographiques, la taurocyamine et la phosphotaurocyamine, déjà décrites chez d'autres polychètes sédentaires ([1]). Chez *O. bicornis*, nous avons isolé et identifié la lombricine et la phospholombricine qui, jusqu'à maintenant, avaient été rencontrées seulement chez les Oligochètes [([2]), ([3]), ([4])]. Chez *O. neglecta*, nous avons isolé une nouvelle guanidine monosubstituée que nous avons appelée ophéline et le phosphagène correspondant, la N'-phosphorylophéline. Les recherches, qui font l'objet de la présente Note, concernent l'isolement de ces deux derniers corps, la détermination de la structure et la synthèse du nouveau dérivé guanidique.

1. *Analyse chromatographique des extraits tissulaires d'*Ophelia neglecta. — Les animaux sont ouverts longitudinalement. Les tractus digestifs et génitaux d'une part, les muscles d'autre part sont recueillis, broyés et extraits séparément par 3 vol d'acide acétique à 2 %. Après centrifugation les extraits sont chromatographiés en plusieurs solvants. Les chromatogrammes traités au réactif à l'α-naphtol-hypobromite alcalin ([5]) révèlent l'existence d'une guanidine monosubstituée inconnue, présente seule dans le muscle, associée à l'arginine et à la taurocyamine dans les tractus digestifs et génitaux. Le nouveau corps ne se fixe pas sur la résine Dowex 50 (H^+) et se prête facilement à l'isolement.

2. *Isolement de l'ophéline.* — 100 g d'*O. neglecta* sont broyés avec 200 ml d'eau. L'homogénat, acidifié à pH 3-4 par l'acide sulfurique concentré, est porté au bain-marie bouillant pendant 5 mn, puis centrifugé. Le résidu est extrait encore deux fois à chaud, chaque fois avec 100 ml d'eau. Les trois extraits réunis sont neutralisés par la baryte et centrifugés, le précipité barytique est lavé deux fois à l'eau et les eaux de lavage sont réunies aux extraits. L'ensemble est concentré sous vide jusqu'à environ 80 ml, puis passé sur une colonne de 300 ml de résine Dowex 50 X 2 (H^+) 100-200 « mesh »

(80×2,2 cm). L'ophéline sort pratiquement pure dans l'effluent aqueux entre la 3e et la 7e fraction, chaque fraction correspondant à 1 vol de la résine. Les fractions contenant l'ophéline sont concentrées sous vide jusqu'à 8 ml environ, puis repassées sur une seconde colonne de 15 ml de la même résine (hauteur : 25 cm). Les 4e, 5e et 6e volumes d'effluent sont recueillis, concentrés sous vide jusqu'à siccité. Le résidu est repris dans le minimum d'eau et la solution fractionnée entre 40 et 95 % d'éthanol, à 0° en présence de 3 % d'acide acétique. On obtient 170 mg de cristaux qu'on fait recristalliser encore deux fois dans l'alcool à 80 % en présence de 3 % d'acide acétique. Les cristaux lavés à l'alcool-éther et à l'éther, séchés, fondent à 271°.

3. *Détermination de structure.* — L'ophéline est très soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool absolu. Elle donne sur papier une réaction positive avec le réactif à l'α-naphtol-hypobromite alcalin (Sakaguchi) et, après hydrolyse acide, avec le réactif molybdique-SH_2 du phosphore (Hanes et Isherwood) (6).

L'analyse élémentaire du produit donne la composition suivante : C = 24,6 %; H = 6,3 %; N = 21,1 %; P = 16,2 %, correspondant à la formule brute $C_4H_{12}O_4N_3P$.

L'analyse chromatographique sur papier des produits de l'hydrolyse acide (dans HCl 3 N à 110° en tube scellé pendant 16 h) met en évidence la formation de guanidoéthanol et (dans HCl 3 N à 100° pendant 2-4 h) d'acide guanidoéthylphosphorique, identifiables par référence avec des produits de synthèse. Ceux-ci sont obtenus par amidination, le premier à partir de l'éthanolamine, le second de l'acide aminoéthylphosphorique préparé lui-même selon la méthode utilisée pour la synthèse de la phospho-O-sérine (7). Le résidu guanidoéthylphosphorique correspondant à la formule brute $C_3H_9N_3O_4P$, le reste de la molécule se réduit à un groupement méthyle CH_3; le corps étudié serait alors l'acide guanidoéthyl-méthyl-phosphorique. Cependant l'hydrolyse ménagée en milieu acide ou alcalin ne permet pas de mettre en évidence la formation d'acide méthylphosphorique. Le peu d'ophéline dont nous disposons ne permettant pas de multiplier les essais de dégradation et d'identification des produits formés, nous avons préféré synthétiser l'acide guanidoéthyl-méthylphosphorique et le comparer avec le produit naturel.

4. *Synthèse de l'acide guanidoéthyl-méthyl-phosphorique.* — A 2 g d'acide guanidoéthylphosphorique dissous à chaud dans 10-11 ml d'eau on ajoute 1,88 g de $AgNO_3$ dissous dans 1 ml d'eau. L'abondant précipité blanc de sel monoargentique est recueilli par centrifugation et séché sous vide sur P_2O_5 à l'abri de la lumière. 2,62 g de ce produit finement pulvérisé sont ajoutés lentement avec agitation mécanique à 15 ml de ICH_3. Après 1 h d'agitation, on filtre sur verre frité et on lave le précipité plusieurs fois à l'eau jusqu'à réaction négative avec le réactif à l'α-naphtol-hypobromite alcalin. Le filtrat et les eaux de lavage réunis, qui contiennent

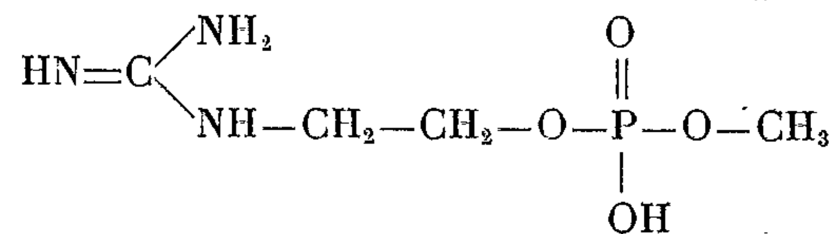
deux guanidines monosubstituées, sont passés sur une colonne de 25 ml de résine Dowex 50 X 2 (H^+) 100-200 « mesh », haute de 32 cm. Le diester guanidoéthyl-méthyl-phosphorique sort entre le 4e et le 6e volume d'effluent et le monoester guanidoéthylphosphorique entre le 9e et le 14e. La fraction renfermant le diester, concentrée sous vide, additionnée de 3 % d'acide acétique, est précipitée par l'alcool entre 40-95 % de solvant. Les cristaux recueillis sont recristallisés deux fois comme il a été indiqué pour l'isolement du produit naturel.

Le point de fusion (273°), la composition élémentaire (C = 24,5 %; H = 6,1 %; N = 21,4 %; P = 16,1 %), le comportement en chromatographie sur papier du produit synthétisé sont identiques à ceux de l'ophéline isolée de *O. neglecta*. Par ailleurs, les premiers résultats des recherches commencées avec l'ATP + guanidine substituée phosphotransférase extraite de muscles des mêmes vers, montrent que ce corps peut être spécifiquement phosphorylé par l'enzyme, alors que l'arginine, la créatine, la glycocyamine ne le sont pas.

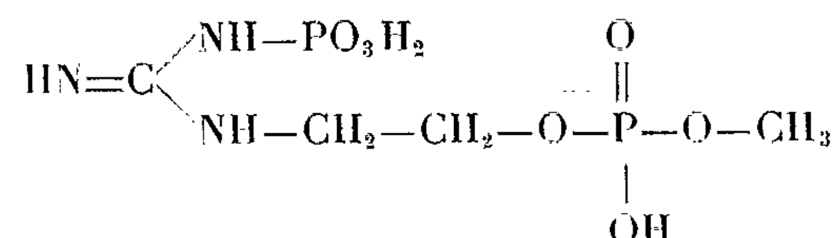
5. *Isolement et identification du phosphagène d'*O. neglecta. — Les vers sont hachés, le broyat est recueilli dans 2 vol d'acide trichloracétique à 10 %, congelé, et l'ensemble est homogénéisé. Après 15 mn d'agitation à froid, on centrifuge et le résidu est réextrait par 1 vol d'acide trichloracétique à 5 %. Les deux extraits réunis sont neutralisés par la soude à pH 8,2 et additionnés d'un excès de bromure de baryum; après 1 h à 0°, le précipité formé est éliminé par centrifugation et le liquide surnageant est additionné de 4 vol d'alcool refroidi à — 10°. Après 2 h à — 10°, le précipité est recueilli, lavé et séché à l'alcool-éther. On obtient 25 mg de sel de baryum brut par gramme d'animaux traités, contenant environ 5 % de phosphorylophéline.

Le corps isolé, analysé par chromatographie sur papier, n'est pas révélable par le réactif à l'α-naphtol-hypobromite alcalin, caractéristique des guanidines monosubstituées. Révélé avec le réactif molybdique-SH_2 du phosphore il présente un R_f différent de celui de l'ophéline. Après hydrolyse 1 mn à 100° dans HCl 0,1 N, il donne, en chromatographie sur papier, une tache révélable avec le premier réactif et de même R_f que l'ophéline; avec le second réactif il donne, outre une tache de même R_f que celle-ci, une autre de même R_f que le phosphate minéral. Ces faits indiquent que le sel barytique isolé est un dérivé phosphorique de même labilité que les autres phosphagènes et où l'ophéline est substituée en N'-amidinique par un reste phosphoryle.

En résumé, la guanidine monosubstituée isolée des tissus de *Ophelia neglecta* Schneider est l'acide guanidoéthyl-méthyl-phosphorique :



Le phosphagène musculaire des mêmes animaux a été identifié à l'acide N'-phosphoryl-guanidoéthyl-méthyl-phosphorique :



Mme A. Olomucki a préparé les échantillons de guanidoéthanol et d'acide guanido-éthylphosphorique. La Station zoologique de Naples et la Station de Biologie de Roscoff nous ont fourni les animaux et nous ont donné des facilités pour la pêche des vers marins.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) N. Van Thoai, J. Roche, Y. Robin et N. Van Thiem, *Biochim. Biophys. Acta*, 11, 1953, p. 593.

(2) N. Van Thoai et Y. Robin, *Biochim. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 76.

(3) H. Rosenberg et A. H. Ennor, *Biochem. J.*, 73, 1959, p. 521.

(4) R. J. Rossiter, T. Gaffney, H. Rosenberg et A. H. Ennor, *Biochem. J.*, 76, 1960, p. 603.

(5) J. Roche, N. Van Thoai et J. L. Hatt, *Biochim. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 71.

(6) C. S. Hanes et F. A. Isherwood, *Nature*, 164, 1949, p. 1107.

(7) F. C. Neuhaus et F. Korkes, in *Biochem. Preparations*, J. Wiley and Sons, Inc., New-York, 1958, p. 75.

(*Laboratoire de Biochimie générale et comparée, Collège de France.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Mesure de l'absorption percutanée et du transport sanguin du p-cymène* ^{14}C in vivo *chez le Lapin.* Note (*) de M. **Jacques Wepierre**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude autoradiographique de la pénétration du *p*-cymène ^{14}C à travers la peau de l'oreille du Lapin a permis de localiser l'hydrocarbure dans les appareils pilo-sébacés et l'épiderme. Le composé marqué est ensuite transporté par le sang efférent en quantité égale par les hématics et le plasma. Toutefois la concentration mesurée dans les globules est 1,6 à 2 fois plus élevée que dans le plasma.

Nos expériences précédentes ont mis en évidence par autoradiographie la traversée *in vivo* de la peau du Chien par le *p*-cymène principalement au niveau des appareils pilosébacés avec une concentration transitoire dans les graisses de l'hypoderme (Wepierre et Valette) [1]. Ultérieurement nous avons trouvé chez la Souris que la vitesse de pénétration percutanée de l'hydrocarbure est égale à 4,23 μg/cm²/mn pendant la première heure de contact [2]. Dans la présente Note, l'utilisation d'un animal différent, le Lapin, nous a permis de préciser le rôle des différentes couches cutanées au cours de la pénétration et d'analyser les modalités du transport du *p*-cymène par le sang. La méthode consiste à recueillir la totalité du sang qui s'écoule du tronc veineux de l'oreille sur laquelle est appliqué l'hydrocarbure, puis à doser la radioactivité du sang extravasé et à localiser le *p*-cymène par autoradiographie sur des lambeaux excisés de l'oreille.

Méthode. — Sept lapins, dont six gris et un blanc, pesant de 2,2 à 3 kg sont anesthésiés par injection intraveineuse d'uréthanne à la dose de 1 g/kg de poids corporel. Après ligature de la veine du bord antérieur de l'oreille, on dégage le tronc commun de la veine centrale et de la veine marginale, puis on cathétérise ce vaisseau avec un tube de polyéthylène (1,4 mm de diamètre) pour recueillir le sang efférent de l'oreille. Après injection intraveineuse de 10 mg/kg d'héparine, on dépose au centre de la face externe du lobe de l'oreille épilée aux ciseaux courbes, 0,1 ml de *p*-cymène à 200 μCi/g. On prévient l'évaporation de ce liquide en fixant au préalable à l'aide de colle de Unna une cloche à tubulure recouvrant une surface de 4 à 6 cm².

1° *Mesure de la radioactivité sanguine.* — Tout le sang qui entraîne le *p*-cymène absorbé par la peau est recueilli pendant 30 à 45 mn de telle façon que le volume qui s'écoule soit d'environ 20 ml. La détermination de l'hématocrite et la numération des hématies effectuées, le plasma est séparé par centrifugation des globules qui sont lavés par remise en suspension dans une solution de chlorure de sodium à 9 ‰ suivie de centrifugation. Le culot globulaire et le plasma portés à 90°C sont traversés pendant 3 h par un courant d'air qui entraîne le *p*-cymène selon une technique préconisée par Truhaut [3] pour le benzène. L'hydrocarbure est capté dans un mélange d'acide sulfurique (*d* : 1,83; 70 g) et d'anhydride

phosphorique (30 g) ([4]) chauffé à 100°C. Le carbone fixé par ce mélange est minéralisé à l'état de gaz carbonique suivant la technique de Van Slyke et Folch ([5]) et précipité sous forme de carbonate de baryum dont on mesure finalement la radioactivité.

La radioactivité résiduelle du plasma et des globules est déterminée sur des étalements desséchés et répondant à des conditions géométriques précises.

2° *Autoradiographie.* — Après l'exposition au *p*-cymène, des autoradiographies d'un fragment de l'oreille congelée sont obtenues selon la technique déjà décrite ([1]).

Résultats. — Il est nécessaire de distinguer entre les études autoradiographiques des voies de pénétration cutanée et les mesures quantitatives du transport dans le sang.

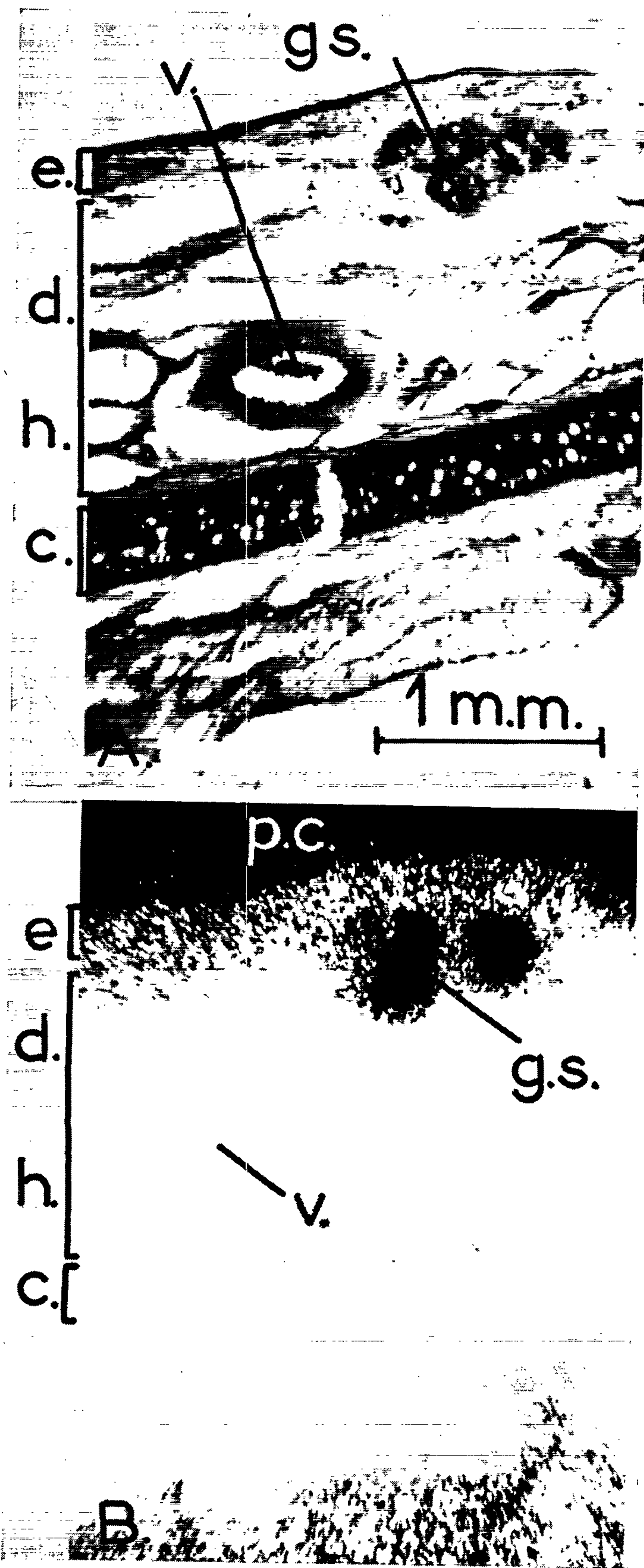
1° *Pénétration du p-cymène à travers la peau.* — Les autoradiographies (*fig.* 1) obtenues chez le Lapin permettent de localiser à la surface de la peau de l'oreille une forte radioactivité due à l'excès de l'hydrocarbure et de noter une faible pénétration dans les couches profondes de l'épiderme. L'imprégnation des glandes sébacées et de la partie supérieure des follicules pileux, très larges chez le Lapin, est importante. On constate l'absence de radioactivité dans le derme et dans l'hypoderme qui, dans l'oreille de cet animal, est dépourvu de panicules adipeux. Il est possible de détecter une légère concentration radioactive dans le sang et au niveau du cartilage de l'oreille.

2° *Transport du p-cymène dans le sang.* — Dans le tableau I sont rassemblées les concentrations du *p*-cymène dans le plasma et les hématies; ces concentrations sont une fois et demie à deux fois plus élevées dans les globules (6,6 à 35 μg/ml) que dans le plasma (3,9 à 21,6 μg/ml), mais la quantité totale transportée, très variable d'un animal à l'autre, est sensiblement égale dans les deux fractions (de 40 à 330 μg dans les globules et de 35 à 249 μg dans le plama) du fait de la valeur du volume globulaire que nous avons trouvée comprise entre 36,5 et 43 %.

Les résultats des mesures de la radioactivité non volatile détectée dans les fractions sanguines après dessiccation, rapportées à la radioactivité spécifique de l'échantillon de *p*-cymène sont réunis dans le tableau II. Ils expriment en *p*-cymène la quantité de produits de dégradation de ce dernier présents dans les fractions sanguines. Cette quantité varie de 0 à 17,3 μg/ml dans les hématies et de 1,6 à 10,5 μg/ml dans le plasma. Les métabolites paraissent préférentiellement transportés par le plasma chez les lapins gris. Le Lapin blanc se distingue de ces derniers par des chiffres de valeurs plasmatiques plus faibles, mais nous ne saurions tirer

Explication de la planche.

Coupe de la peau de l'oreille du Lapin (A) et autoradiographie correspondante (B). *c*, cartilage; *d*, derme; *e*, épiderme; *gs*, glandes sébacées; *h*, hypoderme; *pc*, *p*-cymène en excès; *v*, vaisseau.


g s.
v.
e.
d.
h.
c.
1 m.m.
A.
p.c.
e
d.
g.s.
h.
v.
c.
B.

de cette seule détermination de conclusion concernant les différences raciales.

TABLEAU I.

Dosage du p-cymène sanguin

(exprimé en microgrammes de *p*-cymène).

Lapins nos		Temps de contact (mn).	Volume de sang (ml).	*p*-cymène par millilitre. Hématies.	Plasma.	*p*-cymène total. Hématies.	Plasma.	Sang total.
Gris	1	30	21	15	9,6	120	125	245
	2	30	20	17,8	8,3	130	105	235
	3	30	13	8,2	5,1	41,2	41	82,2
	4	30	15	6,6	3,9	40	35	75
	5	35	25	12,5	7	125	105	230
	7	40	23	22,4	14,5	203	199	402
Blanc		45	21	35	21,6	330,2	249,2	579,4

TABLEAU II.

Teneur du sang en métabolites du p-cymène

(exprimé en microgrammes de *p*-cymène).

Lapins nos		Temps de contact (mn).	Volume de sang (ml).	Métabolites par millilitre. Hématies.	Plasma.	Métabolites totaux. Hématies.	Plasma.	Sang total.
Gris	1	30	21	10	10,5	80	135	215
	2	30	20	0	2,95	0	37,5	37,5
	3	30	13	1,5	3,75	7,5	30	37,5
	4	30	15	1,67	4,2	10	38	48
	5	35	25	0,55	3	5,5	45	50,5
	7	40	23	0,76	1,6	7	22	29
Blanc		45	21	17,3	7,9	165	91	256

La quantité totale de *p*-cymène et de ses produits de dégradation recueillis dans le sang qui s'écoule de l'oreille pendant le temps d'exposition du *p*-cymène à la surface de la peau permet d'estimer la vitesse de passage transcutané de l'hydrocarbure. Cette vitesse, fonction de l'irrigation, a été trouvée comprise entre 120 et 500 μg en une demi-heure pour une surface de contact de 4 à 6 cm².

Discussion. — 1° *Localisation du p-cymène.* — La répartition du *p*-cymène dans les structures de la peau du Lapin montre que, comme chez le Chien ([1]), l'hydrocarbure présente une forte affinité pour les lipides cutanés que nous avons localisés préalablement par coloration au Soudan III particulièrement dans les appareils pilosébacés. On note toutefois deux différences. D'une part, contrairement à celui du Chien, l'épiderme du Lapin semble être traversé de manière directe par le *p*-cymène, car il est possible d'y détecter le carbone 14. D'autre part, l'absence de graisses hypodermiques sous la peau de l'oreille du Lapin empêche le stockage

dans les panicules adipeux du composé marqué qui est entraîné directement dans l'organisme par le sang.

2° *Transport du p-cymène.* — Comme pour le benzène et le toluène (Fabre) (6) ou le chloroforme (Nicloux) (7), la concentration du *p*-cymène dans les hématies est plus élevée que dans le plasma. Celui-ci joue néanmoins un rôle très important puisqu'il participe pour moitié au transport du *p*-cymène. Bien qu'insoluble dans l'eau cet hydrocarbure contracte avec les composants du plasma des liaisons qui entraînent sa dispersion dans une phase aqueuse sans qu'il faille faire intervenir une notion d'hydrophilie.

L'absence de carbone 14 dans le sang artériel semble indiquer que la radioactivité fixe retrouvée dans le sang est attribuable aux produits de la dégradation du *p*-cymène formés au cours de la traversée de la peau. Parmi les métabolites isolés, nous avons vu que le principal est l'acide *p*-isopropylbenzoïque, qui est hydrosoluble.

Conclusion. — L'étude de la pénétration du *p*-cymène à travers la peau de l'oreille du Lapin montre que l'hydrocarbure se localise dans les formations lipidiques de l'appareil pilosébacé et plus faiblement dans l'épiderme. Il est transporté dans le sang efférent à la fois par les hématies et le plasma; toutefois la concentration dans les éléments figurés est supérieure à celle mesurée dans la fraction plasmatique.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) J. Wepierre et G. Valette, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2092.
(2) J. Wepierre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1628.
(3) R. Truhaut, *Arch. Mal. Prof.*, 17, 1956, p. 221.
(4) I. W. Mills, S. S. Kurtz, A. H. Heyen et M. R. Lipkin, *Analyt. Chem.*, 20, 1948, p. 333.
(5) D. Van Slyke et J. Folch, *J. Biol. Chem.*, 136, 1940, p. 509.
(6) A. Fabre, *Métabolisme du benzène et du toluène*, Hermann et Cie, Paris, 1948.
(7) M. Nicloux, *C. R. Soc. Biol.*, 60, 1906, p. 248.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Pharmacie de Paris et Commissariat à l'Énergie atomique.*)

PARASITOLOGIE. — *Cultures de* Trypanosoma gambiense (*Dutton*, 1902). *Influence de la teneur du milieu en sodium* [1]. Note (*) de MM. **Raymond Sardou** et **Jacques Ruffié**, transmise par M. Albert Vandel.

Nous avons étudié les conditions de multiplication de *Trypanosoma gambiense* (souche Eliane des Instituts Pasteur d'outre-mer, Paris) sur un milieu de culture dont nous avons fait varier les concentrations en ions Na, entre 60 et 450 méquiv/l.

Le milieu de culture que nous avons employé, de type monophasique, a une composition relativement très simple, du point de vue des ions minéraux. Il comporte un milieu de base (gélose à 2 g ‰, ClNa à doses variables selon les séries étudiées), additionné de sérum frais, toujours extrait de sang humain de groupe 0 Rh +. Chaque tube de milieu final contient 4 ml de milieu de base et 2 ml de sérum.

Nous avons dosé le sodium par spectrophotométrie de flamme dans le milieu final :

— aussitôt après confection;

— après stérilisation;

— après mise en attente de 8 à 15 jours, soit à + 4°, soit à température ambiante, soit à l'étuve à 28°. Nous avons pu ainsi prévoir, dans une large mesure, les causes possibles de perturbation dans la concentration en ions minéraux, lors des diverses phases de la préparation ou du vieillissement relatif du milieu final.

En outre, les tubes de culture ont subi, après ensemencement et après séjour à l'étuve à 28° pendant 6 jours, des examens qualitatifs (appréciation des variations morphologiques des trypanosomes, état bactériologique du milieu) et des examens quantitatifs (contrôle rigoureux de la teneur en Sodium, numération des trypanosomes rapportés au microlitre de milieu final). Les tubes ne s'avérant pas conformes aux données expérimentales voulues ont été écartés (souillures bactériologiques ou teneur en sodium incorrecte).

Après contrôles, nous avons retenu comme valables 350 expériences sur 400.

Dans chaque expérience, l'ensemencement est fait à partir du milieu de Tobie-von Brand, sur lequel sont entretenues les souches par repiquages hebdomadaires : la quantité de trypanosomes apportée dans chaque tube de milieu étudié a été régulièrement de 500 par millilitre, à 5 % près.

Après 6 jours d'étuve à 28°, les trypanosomes se sont multipliés de façon variable, jusqu'à un taux de l'ordre de 8 000 par millilitre (sauf dans deux séries d'expériences, aux concentrations extrêmes, qui ont été mortelles).

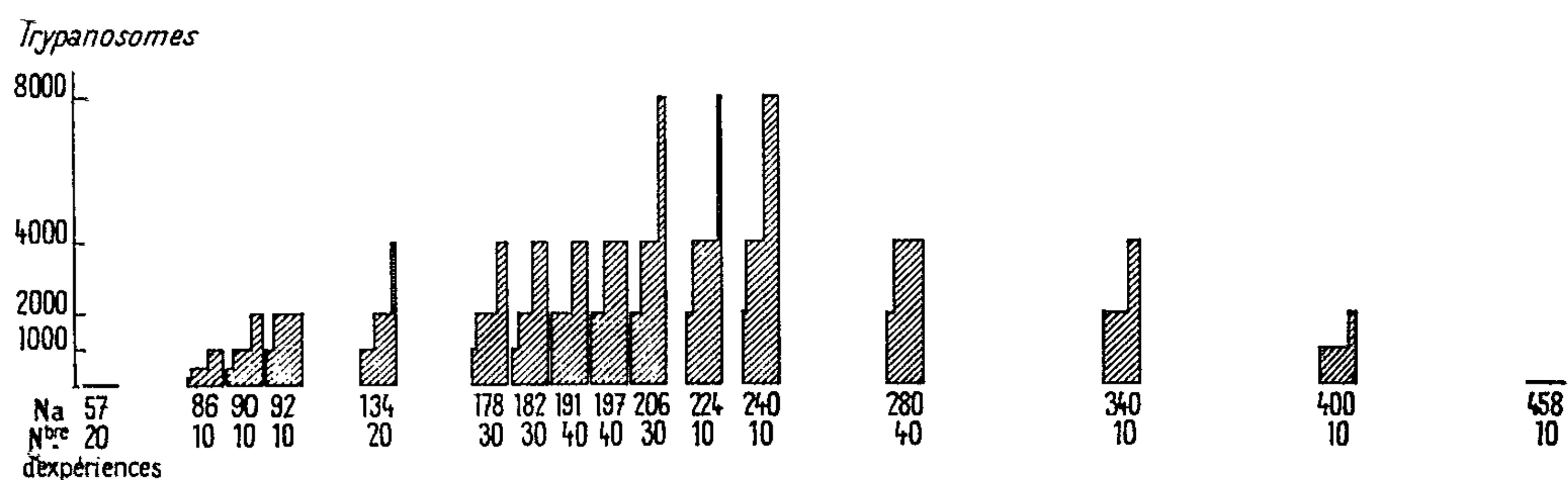
Les résultats de ces expériences sont schématisés dans les histogrammes ci-joints.

Voici les conclusions qui peuvent être tirées de nos résultats.

Dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, en allant des concentrations de sodium les moins fortes aux concentrations les plus fortes on observe les faits suivants :

— *Trypanosoma gambiense* est tué, à des concentrations de sodium inférieures ou égales à 60 méquiv/l;

— pour des concentrations supérieures, les parasites se multiplient, faiblement au début (85 méquiv/l), puis de manière de plus en plus massive à mesure que la concentration du milieu en sodium s'élève, et cela jusqu'à un optimum situé vers 240 méquiv/l;



L'expression graphique des résultats comporte des histogrammes dont chacun représente dix expériences. Lorsque le nombre réel des expériences a été supérieur à 10, l'histogramme représente la moyenne de ces expériences rapportée à 10 : nous avons indiqué sous chaque histogramme le nombre réel des expériences effectuées.

On trouve en abscisses, pour chaque histogramme, les dix expériences. Les divers histogrammes sont placés sur l'axe des abscisses selon les concentrations en sodium, indiquées en milliéquivalents par litre sous chacun d'eux.

On trouve en ordonnées les taux de multiplication des trypanosomes : nous avons rapporté ces taux à six classes correspondant à 250, 500, 1 000, 2 000, 4 000 et 8 000 trypanosomes par millilitre; les taux effectivement dénombrés s'écartent très peu de ces chiffres, ainsi que nous l'avons vérifié par de nombreuses numérations.

— pour des concentrations progressivement supérieures, la multiplication décroît pour être totalement inhibée vers 450 méquiv/l de sodium.

Ceci démontre que la concentration du milieu en ions Na joue un rôle dans la possibilité de multiplication de *Trypanosoma gambiense* en culture.

Il est intéressant de souligner que la concentration de Na permettant une multiplication optimale est située aux environs de 240 méquiv/l, alors que la concentration physiologique rencontrée dans le sang humain est de 140 méquiv/l.

Ainsi les conditions fournies par le milieu intérieur humain ne correspondent pas aux conditions les plus favorables au développement du trypanosome.

Parasite à spécificité assez faible, *Trypanosoma gambiense* descend sans doute de formes rencontrées naguère uniquement chez les grands mammifères. Il peut être considéré comme non encore rigoureusement adapté à l'espèce humaine.

(*) Séance du 18 mars 1963.
(1) Avec la collaboration technique de J. Moulin et A. M. Raimbault.

(*Laboratoire de Parasitologie,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Isolement par sonnation à partir du système particulaire* P_1 *d'*Escherichia coli *d'une fraction de fragments de membrane essentielle pour l'induction de la β-galactosidase* in vitro [1]. Note (*) de MM. **Bention Nisman**, **Jean Pelmont**, Mlle **Josette Demailly** et M. **Alexandre Yapo**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Le RNA contenant l'information génétique spécifique peut supplanter le DNA dans la synthèse *in vitro* de la β-galactosidase par la fraction P_1 bloquée par l'actinomycine D. Une sonnation brève du système P_1 permet de séparer une fraction de membranes essentielle à l'induction *in vitro* et une fraction soluble stimulant considérablement la synthèse.

La fraction P_1 isolée par lyse des sphéroplastes d'*E. coli* en milieu hypertonique par la digitonine, possède des propriétés remarquables concernant la synthèse des protéines induites ou non induites [[2], [3], [4]]. Nous avons montré antérieurement que la synthèse globale des protéines est linéaire en fonction du temps, mais que celle du RNA messager n'est linéaire que de o à 45 mn environ. La synthèse de la β-galactosidase présente une sorte de phase de latence précédant un accroissement rapide de l'enzyme : cette phase initiale correspond à la période de synthèse linéaire du RNA messager. Toutefois l'allure revêtue par la cinétique de synthèse de la β-galactosidase nous a permis de déceler la présence d'un ou de plusieurs précurseurs inactifs : une incubation ultérieure après arrêt de l'incorporation des acides aminés (post-incubation en présence de chloramphénicol ou de puromycine) les transforme en enzyme active [5]. Le blocage de la synthèse du RNA messager par l'actinomycine D ajoutée au départ supprime toute synthèse induite de la β-galactosidase et élimine ainsi la transcription du DNA en RNA messager. Cette Note a pour but : 1° de montrer l'activité des acides nucléiques isolés sur un système inhibé par l'actinomycine D; 2° de mettre en évidence, par l'emploi d'une méthode qui désintègre le P_1, le rôle essentiel joué par une fraction de fragments de membranes pour l'induction de la β-galactosidase.

Étude des acides ribonucléiques isolés après induction pour la β-galactosidase. — Pour vérifier l'activité des acides ribonucléiques, nous avons utilisé un système où toute transcription de l'information génétique contenue dans le DNA a été supprimée par l'actinomycine D (3o μg/ml). Le tableau I montre que l'actinomycine supprime toute formation de β-galactosidase induite. Cependant l'addition à un tel système d'un RNA isolé à partir d'une souche préalablement induite permet l'incorporation des acides aminés et la synthèse de β-galactosidase. L'examen en gradient de saccharose des RNA utilisés montre que l'activité de ceux-ci est concentrée dans une fraction de faible masse moléculaire (4 à 8 S environ).

Il a été en outre vérifié par l'incorporation des nucléotides marqués que l'inhibition par l'actinomycine n'était pas modifiée par l'addition de la fraction de RNA dont l'activité a été éprouvée.

TABLEAU I.

Synthèse de la β-galactosidase par la fraction P_1 *de la souche* 200 PS F Lac⁻ *en présence d'actinomycine* D (16 μg/ml) *et en fonction du temps d'incubation.*

Le mélange de réaction comprend dans 1 ml : Tris, pH 7,4, 100 μM; IPTG, 0,3 μM; Mn^{++}, 3 μM; Mg^{++}, 8 μM; KCl, 200 μM; phosphoénolpyruvate, 10 μM; pyruvate-kinase (Sigma), 5 μg; ATP, GTP, UTP, CTP, 0,05 μM chacun; acides aminés au total 10,6 μM (mélange de tous les acides aminés en proportions représentant la composition de la β-galactosidase; méthionine-^{14}C, 0,5 μC; P_1 correspondant à 100 μg de protéines environ; fractions de RNA isolées en gradient de sucrose comme dans ([4]), 30 μg.

Unités de β-galactosidase par milligramme de protéine de P_1.

P_1 + actinomycine.	Expérience n° 1. 60 mn.	120 mn.	180 mn.	Expérience n° 2. 60 mn.	120 mn.	180 mn.
Sans addition	0	0	0	8	16	16
+ RNA PS induit	8,0	32,0	60,0	-	-	-
+ » fraction 4-8 S	2,4	4,4	8,0	-	-	-
+ » fraction 10-16 S	0	0	0	-	-	-
+ » fraction 23 S	0	0	0	-	-	-
+ RNA PS non induit	0	0	0	8	16	16
+ RNA 3 300 (i^-Z^+)	1,6	6,4	17,0	32	140	440
+ RNA Y 23 (i^-Z^-)	-	-	-	4	16	16

Scission de la fraction P_1 *par sonnation.* — La fraction P_1 (en milieu 2 M KCl, 6.10^{-2} M Mg^{++}, 2.10^{-2} M tris pH 7,3, 5.10^6 U/ml pénicilline) est sonnée à froid et à pleine puissance dans un appareil Raytheon 10 kc pendant des temps variant de 0 à 6 mn : il s'ensuit une perte d'activité enzymatique de synthèses comme indiquée dans le tableau II; cette activité est largement récupérée par l'addition d'acides nucléiques extraits d'une souche (i^-Z^+) constitutive pour la β-galactosidase. Le traitement entraîne une dégradation des acides nucléiques et une solubilisation importante de protéines primitivement liées aux structures membranaires. Ainsi plus de 80 % de la RNA-polymérase sont libérés dès la première minute de sonnation. Si la fraction P_1 est sonnée pendant 3 à 4 mn, une centrifugation de 10 mn, à 15 000 g permet de séparer un sédiment constitué de minuscules fragments de membranes encore observables au microscope à constraste de phase et un surnageant contenant la plus grande partie des enzymes précédemment liées aux particules. Le sédiment est ensuite soumis à un lavage (en milieu 0,5 M saccharose, 2.10^{-2} M tris, pH 7,3, $1,5.10^{-2}$ M Mg^{++}, 2.10^6 U/ml pénicilline) et à une centrifugation à 15 000 g, avant d'être homogénéisé dans le même milieu : une nouvelle centrifugation, à très basse vitesse (1000 g) permet d'éliminer les agglomérats. La figure 1 montre l'activité d'incorporation des acides aminés par la suspension des membranes ainsi préparée : cette activité, encore notable

TABLEAU II.

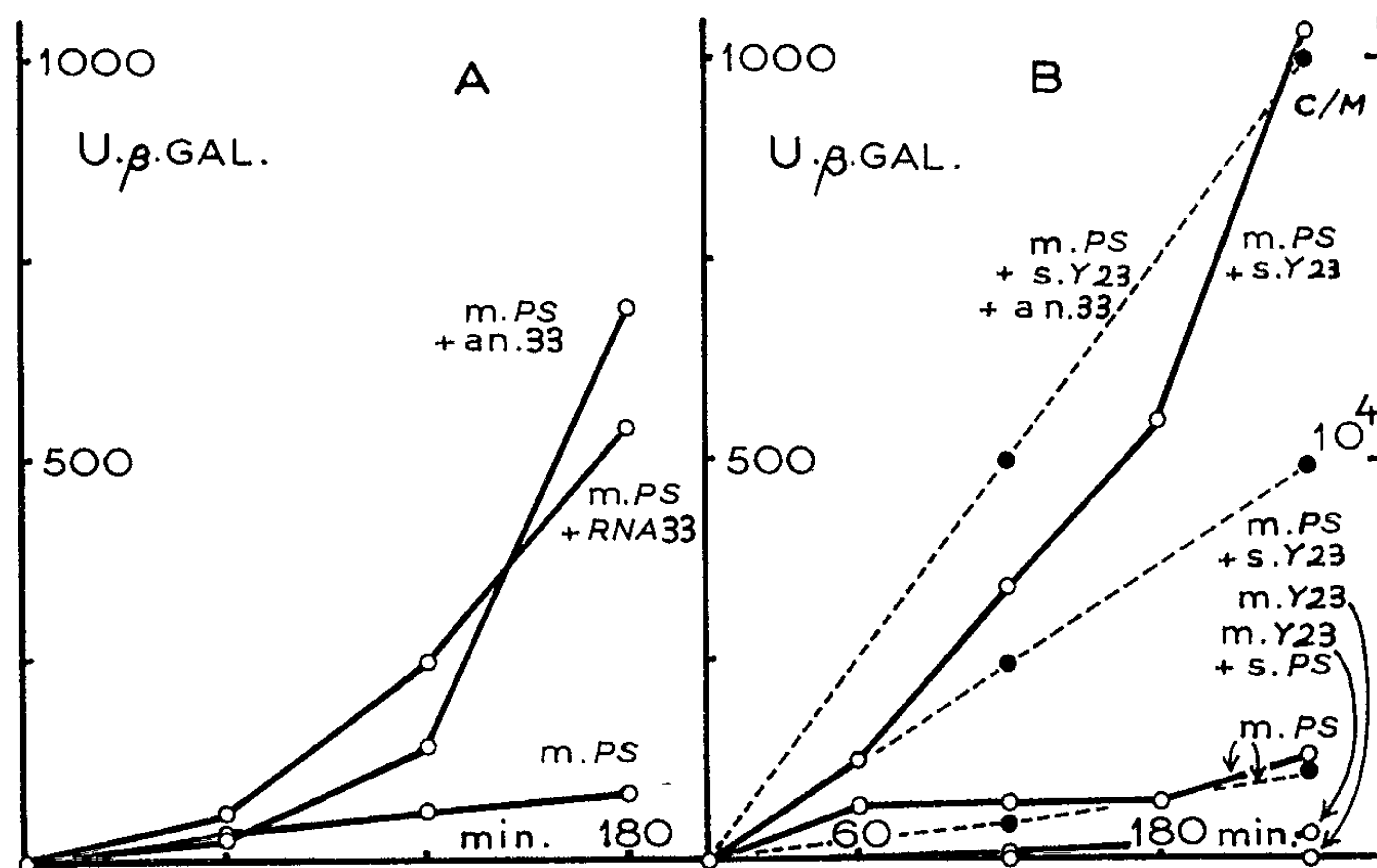
Synthèse de la β-galactosidase par la fraction P_1 (PS) *en fonction du temps d'incubation.*

Mêmes conditions que dans le tableau I. DNA et RNA rajoutés : 30 μg environ. Après 2 mn 30 s de sonnation, on retrouve dans la fraction surnageante (*voir* texte) 74 % des protéines totales et 85 % de l'activité d'incorporation du CTP α-^{32}P.

Unités de β-galactosidase par milligramme de protéines de P_1.

Temps de sonnation.	Expérience n° 1. 60 mn.	120 mn.	180 mn.	Expérience n° 2. 60 mn.	120 mn.	180 mn.
0	320	480	920	176	584	840
2 mn 30 s	180	295	460	66	260	460
2 mn 30 s + DNA, RNA 3300 (i⁻Z⁻)	–	–	–	88	344	784
2 mn 30 s + DNA, RNA PS non induit	–	–	–	75	280	470
5 min	110	150	260	–	–	–

quand la sonnation initiale de la fraction P_1 est de 3 mn, devient négligeable pour une sonnation de 5 mn. Cette activité résiduelle peut être relevée par l'addition de RNA ou de DNA, le fait que ce rôle revient au RNA seul après 4 mn de sonnation peut correspondre à l'élimination complète de la RNA-polymérase contenue dans les membranes [6].



A. Effet des acides nucléiques sur une fraction de fragments de membranes obtenue après 3 mn de sonnation.

B. Recombinaison membranes-surnageant entre les souches 200 PS (i⁺ Z⁺) et Y 23 (i⁻ Z⁻).

Lignes continues : unités de β-galactosidase formées par milligramme de protéines de P_1; pointillées : incorporation de méthionine ^{14}C. Notations : m., fraction de membranes; lignes s., surnageant. Membranes et surnageant préparés comme expliqué dans le texte et recombinés dans les mêmes proportions que dans le P_1 total; an., acides nucléiques de la souche 3300 contenant 50 μg de DNA et 17 μg de RNA.

L'étude parallèle de l'induction de la β-galactosidase montre que celle-ci est encore possible si la souche utilisée est i^+Z^+. L'activité du sédiment est stimulée 5 à 10 fois par addition du surnageant de la première centrifugation et des acides nucléiques spécifiques. Ce phénomène s'observe sur un sédiment i^+Z^+ quelle que soit l'origine du surnageant, ce qui montre que dans les réactions de l'induction les fonctions essentielles sont tenues par les fragments de membranes. Dans les fractions membranaires préparées à partir des souches génétiquement incapables de former la β-galactosidase, l'induction semble impossible, même après additions d'acides nucléiques i^-Z^+ ou i^+Z^+ de souche induite; ce fait ne doit pas être interprété comme une incapacité du système d'accepter l'information génétique, mais plutôt comme une nécessité primordiale d'un facteur contenu dans les membranes et indispensable à la formation ou à la polymérisation d'un précurseur de la β-galactosidase. En effet, nous avons observé que le DNA peut stimuler la synthèse de la β-galactosidase et l'incorporation des acides aminés même dans le P_1 non traité et que cet effet se vérifie aussi sur la RNA-polymérase pour l'incorporation des nucléotides triphosphates. D'autres méthodes permettent aussi la désintégration de la fraction P_1; citons l'homogénéisation à l'aide d'une seringue; le sédiment recueilli possède sensiblement les mêmes propriétés que celui qui est obtenu par sonnation [6].

(*) Séance du 13 mai 1963.

[1] Ce travail faisant suite à [3] a bénéficié des mêmes subventions.

[2] B. NISMAN, H. FUKUHARA, J. DEMAILLY et C. GÉNIN, *Bioch. Bioph. Acta*, 55, 1962, p. 704.

[3] B. NISMAN, J. PELMONT, J. DEMAILLY et A. YAPO, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 523.

[4] J. PELMONT, A. YAPO, J. DEMAILLY et B. NISMAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 801.

[5] B. NISMAN, J. PELMONT, J. DEMAILLY et A. YAPO, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4117.

[6] B. NISMAN, non publié.

(*Laboratoire d'Enzymologie microbienne, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

IMMUNOLOGIE. — *Précipitation immunologique des polynucléotides synthétiques et multiplicité des anticorps anti-RNA*. Note (*) de M. **Jacques Panijel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le sérum « anti-RNA » contient plusieurs types d'anticorps réagissant contre divers polynucléotides synthétiques. Chacun de ces anticorps précipite encore plusieurs polynucléotides; on peut cependant obtenir des préparations d'anticorps réagissant spécifiquement contre l'un seulement de ces polynucléotides.

Les conditions de précipitation des RNA solubles ou ribosomiaux par le sérum de cheval anti-RNA [(1), (2)] varient selon le type de RNA. Cette différence qui tient à des raisons de structure et non de taille laisse supposer que le sérum contient plusieurs anticorps anti-RNA différents. C'est ce que démontrent les expériences effectuées à l'aide de polynucléotides synthétiques.

1. *Précipitation par le sérum total.* — Les résultats obtenus avec les acides polyriboadénylique (poly A), polyribouridylique (poly U), polyribocytidylique (poly C) et polyriboinosinique (poly I) sont indiqués dans le tableau I.

Le poly C n'est pas précipité, les trois autres polynucléotides peuvent l'être à 100 % : mais avec le poly I et le poly U (ce dernier étant très sensible à l'action de la RNase, les chiffres obtenus sont certainement inférieurs à la réalité) les quantités d'anticorps présentes dans les précipités sont deux à trois fois plus fortes qu'avec le poly A.

2. *Précipitation par les sérums épuisés.* — L'épuisement du sérum par le poly I ou le poly U met en œuvre des quantités de produits telles que les sérums résiduels restent fortement chargés en polynucléotides; les réactions éventuelles, soit avec les RNA, soit avec d'autres polynucléotides peuvent en être faussées. Par contre, les résultats obtenus avec le sérum épuisé par le poly A (SA) démontrent clairement que le sérum anti-RNA contient plusieurs anticorps différents (tableau II) puisqu'on retrouve encore dans les précipités de poly U ou de poly I par SA près de 1 mg de protéines; cependant, avec le RNA ribosomial, les précipités contiennent moins de 400 μg de protéines, et moins de 200 μg avec le RNA soluble : plus de 50 % des anticorps précipitant les RNA ont donc été utilisés pour l'épuisement par le poly A : ceci confirme que la précipitation des RNA met en œuvre simultanément plusieurs anticorps dirigés contre des sites polynucléotidiques différents.

3. *Précipitation par les anticorps isolés.* — Par dissociation, en milieu NaCl 0,5 M-Cl_2Mg 0,75 M, des précipités spécifiques de poly A et de poly I

I

Nature du polyribonucléotide	µg/ml de polynucléotide ajouté	% du polynucléotide précipité	µg d'anticorps dans le précipité	Anticorps / Antigène
Poly A	302	17	410	8
	201	23	420	9
	102	40	425	10
	50	81	395	10
Poly U	980	12	1300	11
	710	16	1340	11.4
	308	33	905	9
	110	64	420	6
Poly I	350	21	1740	23
	266	23	1300	21
	190	29	1020	18.5
	90	40	650	18
	53	50	580	21.5
	30	69	480	23

II

Nature du polyribonucléotide ou du RNA en réaction	µg/ml de polynucléotide ou de RNA ajouté	% de polynucléotide ou de RNA précipité	µg d'anticorps dans le précipité	Anticorps / Antigène
Poly U	46	26	108	9
	64	22	114	8
	70	23	140	9
	110	17	170	9
	380	11	540	13
	424	8.6	576	16
	610	6.5	824	20.5
	850	6.5	950	16
Poly I	53	32	200	12
	90	28	420	17
	190	19	770	21
	266	20	840	16
	350	19	1070	16.5
RNA ribosomial de foie de lapin	32	66	294	13
	50	62	280	8
	76	44	300	9
	142	27	420	12
RNA ribosomial de levure	44	27	210	17
	73	20	330	22
	94	17	300	17.6
	186	7.7	264	18.4
RNA soluble de foie de lapin	8	45	53	14.7
	12	27	82	26
	24	23	142	26
	64	10	165	27
RNA soluble de levure	9.5	49	56	12
	15	20	50	16
	29	14.5	116	27
	64	10	150	22

par le sérum total, nous avons récupéré les anticorps anti-poly A et anti-poly I avec un rendement de 90 à 95 %. Les anticorps anti-poly U ont été obtenus à partir de précipités du poly U par les globulines de l'anti-

III

Anticorps anti-Poly A (1,54 mg protéines/ml)			Anticorps anti-Poly I (1,55 mg protéines/ml)			Anticorps anti-Poly U (1,35 mg protéines/ml)		
Poly. ou RNA ajouté (µg/ml)	Protéines dans le précipité (µg/ml)	% de Poly. ou de RNA précipité	Poly. ou RNA ajouté (µg/ml) *	Protéines dans le précipité (µg/ml)	% de Poly. ou de RNA précipité	Poly. ou RNA ajouté (µg/ml)	Protéines dans le précipité (µg/ml)	% de Poly. ou de RNA précipité
Poly A :			Poly A :			Poly A :		
90	760	100	75	210	62	75	10	34
120	825	92	103	230	63	103	30	31
182	855	72	165	300	44	165	110	23
335	825	38	266	320	12.7	266	172	22
440	780	37						
Poly U :			Poly U :			Poly U :		
71	648	94	82	320	46	82	180	55
122	915	81	115	365	43	115	310	57
148	915	75	266	500	45	266	320	27
364	840	32						
Poly C :			Poly C :			Poly C :		
65	120	22	56		18	56	50	21
85	150	23	89		12	89	75	17
170	150	11						
Poly I :			Poly I :			Poly I :		
80	825	91	80	420	90	80	280	50
150	895	86	150	540	63	140	260	58
250	990	68	250	500	42	250	330	43
296	1005	42	296	590	30	296	590	27.5
L. Rb* :			L. Rb* :			L. Rb* :		
71	855	89	71	330	52	113	38	21
117	945	70	186	250	33	186	42	17
222	870	45	303	320	12	313	53	9
L. sol* :			L. sol* .			L. sol* :		
130	645	30	71	320	40	108	30	17
237	690	17	186	270	21	186	35	10
261	690	21	312	330	10	312	35	4.8
			FL Rb* :			FL Rb* :		
			74	400	100	74	140	90
			156	380	45	156	140	36
			308	460	31	308	90	23
			FL sol* :			FL sol*:		
			74	315	11	152	130	15
			152	330	17.5			
			312	345	38			

* L. Rb = RNA ribosomial de levure. L. sol = RNA soluble de levure
FL. Rb = RNA ribosomial de foie de lapin. FL sol = RNA soluble de foie de lapin

sérum [3]. Les nombres du tableau III montrent que les anticorps anti-poly A se comportent différemment des anticorps anti-poly U et anti-poly I. Ceux-ci ne se retrouvent qu'à 40 % au plus dans les précipités spécifiques alors qu'on retrouve dans les précipités d'anti-poly A jusqu'à 65 % des anticorps mis en œuvre. De plus, les anticorps anti-poly A précipitent

dans des conditions voisines le poly A, le poly U, le poly I ou le RNA ribosomial. En fait, si l'on épuise les anticorps anti-poly A par le poly U ou le poly I, la fraction résiduelle n'est plus capable de précipiter le poly A lui-même. Au contraire, avec les anticorps anti-poly I, on obtient, après l'épuisement par le poly A, une fraction qui contient essentiellement des anticorps ne précipitant plus notablement que le poly I (tableau IV).

IV

Nature du RNA ou du polynucléotide ajouté	µg/ml de RNA ou de polynucléotide ajouté	µg/ml de RNA ou de polynucléotide précipité	µg de protéines dans le précipité	% de polynucléotide ou de RNA précipité	% de protéines anticorps précipitantes
Poly I	71	42	173	60	22
	173	97.5	173	56	22
	312	154.5	265	49	34
Poly U	68	9.6	36	14	5
	170	6.9	63	4	8
	377	10.2	39	2.8	6
RNA ribosomial de foie de lapin	56	20	64	36	9.4
	173	17.5	64	10	9.4
	327	15.6	66	5	9.5
RNA soluble de foie de lapin	62	17.5	64	28	9.4
	173	7	64	4	9.4
	280	11	58	4	7.5

Il apparaît donc que des anticorps tels que les anticorps anti-poly I sont capables de se fixer au moins sur deux sites antigéniques dont l'un, commun au poly U, au poly I et au poly A et l'autre spécifique du poly I seul.

Il est possible que ce fait soit à mettre en relation avec la présence des anticorps anti-poly I, non seulement dans les sérums antiribosomes, mais dans les sérums non immunisés [sérum de cheval, sérums humains « normaux » ou pathologiques ([3])]. En outre, la méthode des épuisements successifs utilisée ici, étendue au cas des RNA, peut sans doute procurer un moyen d'action immunologique élective sur certains d'entre eux.

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) J. Panijel, *Rev. Franç. Et. Clin. Biol.*, 8, 1963, p. 113.

([2]) J. Panijel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4130.

([3]) J. Panijel (sous presse).

(*Institut Pasteur, Paris.*)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1963.

(*Suite.*)

International Union of theoretical and applied mechanics. *Dynamics of satellites.* Symposium. Paris, May 28-30, 1962. Edited by MAURICE ROY. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer Verlag, 1963; 1 vol. 24 cm.

Space Research. III. Proceedings of the third international space science symposium. Washington May 2-8, 1962. Edited by WOLFGANG PRIESTER. Amsterdam, North-Holland publishing Company, 1963; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Maurice Roy).

The advanced gas cooled reactor. London and Ashford, Kent Paper Co., s. d.; 1 fasc. 25 cm.

Industrial processing with gamma radiation. Published by United Kingdom Atomic energy authority; 1 fasc. 26 cm.

Université Ivan Franko de Lvov. *Principes de géologie régionale de l'U. R. S. S.*, par E. M. LAZ'KO. Lvov, 1962; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Écoulement des fleuves de l'Oural, par VASÏLIĬ D. BYKOV. Moscou, Publications de l'Université, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Manuel sur l'analyse chimique des sols, par EVDOKIJA V. ARINOUCHKINA. Publications de l'Université de Moscou, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Physiologie des champignons et leur utilisation pratique, par ZINAIDA E. BEKKER. Publications de l'Université de Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Climatologie, par B. P. ALISOV i B. V. POLTARAUS. Publications de l'Université de Moscou, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Méthode d'analyse spectrale, par ALEKSANDER A. BABOUCHKIN, PAVEL A. BAJOULIN, FEDOR A. KOROLEV, LEONID V. LEVCHIN, VLADIMIR K. PROKOF'EV i ARCADII R. STRIGANOV. Publications de l'Université de Moscou, 1962; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Structure géologique et caractéristique de géologie appliquée de la vallée supérieure de l'Amour, par G. P. LEONOVA i E. M. SERGEEVA. Publications de l'Université de Moscou, 1962; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Higher cortical functions in man and their disturbances in local brain lesions, by ALEKSANDR R. LURIA. Publications de l'Université de Moscou, 1962; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

(*A Suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 MAI 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 5 juin au lieu du lundi 3.

NOTICES BIOGRAPHIQUES ET NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **ANDRÉ-ROMAIN PRÉVOT** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice sur la vie et l'œuvre* de son prédécesseur, **PHILIBERT GUINIER** (1876-1962). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et Discours*.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur M. THEODORE VON KÁRMÁN (*), (1), par M. **MAURICE ROY**.

A Aix-la-Chapelle, dans la nuit du 6 au 7 mai dernier, au cours d'une brève maladie et dans son sommeil, la mort a saisi **THEODORE VON KÁRMÁN**, Membre Associé étranger de notre Compagnie, que cet événement a mis en deuil.

Theodore von Kármán naquit à Budapest, le 11 mai 1881, ce qui lui donna, lors de son 80e anniversaire en 1961, l'occasion d'une boutade arithmétique en remarquant que, comme sa naissance, cet anniversaire s'exprimait en un millésime « réversible ». Fils d'un distingué professeur de philosophie de l'Université de Budapest, il accomplit d'abord des études d'ingénieur à l'École Polytechnique de sa ville natale. Diplômé en 1903, il entra aussitôt, en qualité d'ingénieur de recherche — et le fait est presque surprenant pour l'époque — dans une grande entreprise de construction mécanique de son pays.

Animé par une volonté délibérée de poursuivre des études scientifiques et de contribuer au progrès de la Mécanique, et en particulier de la Dynamique des fluides, il vint à Göttingen, attiré sans doute en cette célèbre Université allemande par la juste et naissante gloire de Ludwig Prandtl, dont il fut partiellement l'élève. Proclamé docteur ès sciences de cette Université en 1908, il y resta Privat-Dozent de 1909 à 1912, époque où il fut nommé Directeur de l'Institut aérodynamique que créait alors, à Aix-la-Chapelle, la Technische Hochschule de cette ville, imitant ainsi des exemples déjà fournis par Prandtl à Göttingen, par l'Établissement de Farnborough en Angleterre et, dans notre pays, par le Colonel Renard à l'Établissement de Chalais-Meudon ainsi que, sur un plan privé, à Auteuil par le grand ingénieur que fut Gustave Eiffel, dont Kármán, en son premier voyage à Paris en 1912, avait précisément visité la soufflerie.

La première guerre mondiale rappela Theodore von Kármán, de 1914 à 1918, dans l'armée austro-hongroise où il lutta notamment pour le progrès de l'aviation militaire, réalisant même un hélicoptère expérimental à deux rotors.

Rendu en 1918 à sa carrière d'enseignement et de recherche, il revint à Aix-la-Chapelle, y développa son laboratoire, y poursuivit de nouvelles recherches et commença à manifester son goût personnel prononcé pour les contacts et les échanges internationaux.

Sa réputation, appuyée notamment sur la fécondité de l'intérêt qu'il portait aux applications des Sciences aéronautiques, lui valut d'être conseil en ces années de nombreuses industries comme Junkers et Zeppelin en Allemagne, Handley-Page en Angleterre, Kawanishi au Japon, et d'être appelé en de nombreux pays pour présenter des exposés scientifiques, conseiller des recherches, promouvoir la création de laboratoires aérodynamiques.

En 1926, influencé par le changement de climat politique dont il percevait l'imminence en Allemagne, il se trouva attiré aux États-Unis par Daniel Guggenheim, mécène du célèbre Institut Californien de Technologie, afin d'entreprendre la réalisation d'un Laboratoire aéronautique pour la direction duquel il quitta, en 1930, celle de l'Institut qu'il avait développé pendant 14 ans à Aix-la-Chapelle. Il exerça cette nouvelle fonction pendant 19 ans, c'est-à-dire jusqu'en 1949, en même temps que son enseignement attirait à Pasadena de très nombreux étudiants et y retenait même de nombreux disciples. C'est au cours de cette période que Theodore von Kármán a apporté à sa nouvelle patrie d'adoption, dont il avait obtenu la citoyenneté en 1936, un inestimable bienfait sur le plan scientifique : il y a créé, en effet, un grand centre d'enseignement supérieur concernant l'Aérodynamique et ses applications jusqu'aux plus hautes vitesses ainsi que les Sciences de la propulsion et de la construction des avions.

Il a formé ainsi, en peu d'années, des disciples dont certains devinrent rapidement en leur pays des Maîtres de grande valeur et qui ont eux-mêmes valorisé et rendu hautement productive ce qu'on peut nommer, dans le domaine des Sciences aéronautiques, l'école de Pasadena dont le mérite profond et très remarquable procède de l'action propre de notre Confrère disparu.

Dès 1939, l'Aviation militaire des États-Unis fit appel de façon particulière à ses conseils. En 1944, le Général Arnold, qui fut l'un des grands chefs militaires de l'Aviation américaine, attribua à Kármán une tâche capitale en créant un Comité scientifique du Chef d'État-Major des Forces aériennes, dont il lui confia la présidence, que Kármán a assumée jusqu'à sa retraite en 1952. Cette fonction lui valut, tout en restant le civil invétéré qu'il se plaisait à être, de porter un uniforme de général, sous lequel ses amis français furent quelque peu surpris de le voir revenir en notre pays en 1945, à la tête d'ailleurs d'une mission militaire d'exploration des ressources scientifiques engagées par l'Allemagne dans l'art militaire au cours de la guerre qui allait s'achever.

En 1951, en sa 70e année, où son officielle mise à la retraite, accompagnée d'éclatants témoignages de reconnaissance de la grande République d'outre-Atlantique, semblait devoir l'inciter à une vie moins active, il provoquait à Washington une réunion de représentants d'Établissements de recherches aéronautiques des pays de l'Alliance atlantique, réunion qui aboutit à la formation d'un « Groupe consultatif », connu depuis sous son sigle anglo-saxon de A.G.A.R.D., qu'il a présidé de la façon la plus active jusqu'à ses derniers instants.

L'an dernier, à Paris, cet Organisme célébrait, sous sa présidence, sa 10e Assemblée générale. Ayant eu l'honneur de collaborer de très près avec lui au cours de ces dix années comme Membre élu du Comité exécutif de A.G.A.R.D., j'associais à d'unanimes appréciations reconnaissantes celle de l'activité de recherche aéronautique dont, pendant la même période, j'avais eu l'honneur de porter dans mon pays la responsabilité. Notre regretté Confrère, Joseph Pérès, avec qui j'avais si souvent conféré en de telles matières, n'était, hélas, déjà plus là pour participer à cette cérémonie.

Dans sa longue carrière, de plus de 60 ans d'activité, Kármán n'a cessé de promouvoir l'échange international le plus large, et aussi direct et actif que nécessaire, des connaissances scientifiques et techniques.

En 1922, il suscitait la réunion à Innsbruck d'un petit Congrès de Mécanique des fluides, qui fut l'origine des Congrès quadriennaux de Mécanique appliquée, comme aussi de l'Union internationale de Mécanique théorique et appliquée, dont il devint plus tard Président d'honneur. En 1956, il fondait de même le Conseil international des Sciences aéronautiques,

dont il me demandait de présider le Comité exécutif, Conseil dont le 4e Congrès mondial, après s'être tenu à Madrid, à Zurich et à Stockholm, se tiendra en 1964 à Paris, où il sera rendu un hommage particulier à sa mémoire. Enfin, il suscita récemment la formation, dans le cadre de la Fédération internationale d'Astronautique, d'une Académie internationale d'Astronautique, qu'il a personnellement dirigée depuis sa fondation.

* * *

Il n'est pas possible de citer ici tous les honneurs qui, avec une fréquence accrue dans ces dix dernières années, ont été décernés à notre regretté Confrère : notre Académie l'avait élu Correspondant pour sa Section de Mécanique en 1946, puis Associé étranger en 1955, et beaucoup d'entre nous l'ont vu ici même en d'assez nombreuses occasions. Membre, par ailleurs, de huit autres Académies nationales, il était Docteur *honoris causa* d'une trentaine d'Universités relevant de plus de dix pays différents. En outre de décorations dans de nombreux ordres nationaux, il avait reçu les distinctions honorifiques les plus enviées, sur le plan international scientifique ou technique, en tout ce qui concerne les Sciences mécaniques, aéronautiques, ou cosmonautiques.

Ajoutons, et ce ne sera pas — il s'en faut — achever le portrait d'une personnalité à la fois extrêmement forte et extrêmement originale, qu'il était sans doute l'un des hommes qui ont le plus utilisé l'avion, ce moyen de locomotion dont les développements lui doivent tant, car il a parcouru sur les lignes de transport aérien plus de 25 fois le tour de notre planète. Il a visité presque tous les pays du globe à de nombreuses reprises et y a sans doute connu personnellement, et enregistré en une mémoire quasi universelle, le plus grand nombre possible de scientifiques et d'ingénieurs, de tous âges, travaillant à des problèmes dont il avait la curiosité ou la connaissance.

Au long de son activité, Kármán eut toujours la chance, et aussi le talent, de grouper autour de lui des amis et des disciples, dévoués et compétents, qui l'assistèrent dans ses tâches si nombreuses, ou contribuèrent à l'aboutissement de ses travaux ou de ses idées de recherche, et c'est ainsi qu'un certain nombre de ses publications, toutes rassemblées récemment aux États-Unis dans une édition complète sur décision des Pouvoirs publics, ne portent pas uniquement son nom.

La célébrité de Kármán lui attira aussi des courtisans intéressés, mais de nulle contribution aux vrais mérites fondant cette célébrité.

Il faudrait encore ajouter que l'exceptionnelle étendue de son audience internationale résultait, pour une part, d'un art très personnel de susciter l'intérêt, soit par des distractions plus intentionnelles qu'il ne semblait, soit par l'évocation d'histoires pittoresques et ingénieuses au moyen desquelles il savait détendre l'atmosphère de réunions vouées à des sujets ardus.

Avec la disparition de Theodore von Kármán, qui était resté célibataire, s'éteint sa famille, car il avait perdu, en 1952, une sœur très aimée, que plusieurs d'entre nous ont bien connue et qui était fidèlement attachée à notre pays et à notre culture, et plus récemment son unique frère.

Comme par un étrange appel du destin, ce dernier représentant d'une famille hongroise intellectuellement favorisée, illustrée par lui avec un éclat qui s'étend loin à la fois dans l'espace et dans le temps, est venu achever son existence, à quelques jours de son 82e anniversaire, aux lieux mêmes où débuta son extraordinaire carrière de Savant et de Professeur. Quelques jours plus tard, sa dépouille mortelle regagnait par avion la Californie, où il repose près de sa mère et de sa sœur, en face de l'océan Pacifique, si loin de la Hongrie natale.

*
* *

Ayant résumé à grands traits la vie de Kármán, tout entière prodigieusement active, il convient maintenant de rappeler, à grands traits encore, ses principaux travaux scientifiques.

Les premiers de ceux-ci portèrent sur l'Élasticité et en particulier sur des problèmes non linéaires de stabilité. Bien que son intérêt pour la Mécanique des solides ne se soit jamais démenti, il se tourna très vite, et pendant longtemps presque exclusivement, vers la Mécanique des fluides.

Dès 1911, il produisit un Mémoire important sur la résistance à l'avancement où, se basant sur des observations expérimentales, il envisagea une forme des sillages qui, à la différence des eaux mortes traitées par Helmholtz et dont la théorie était alors magistralement exprimée et résolue par notre Confrère Henri Villat, comportait des tourbillons alternés, déjà observés par Bénard. Kármán fait l'étude théorique du problème plan, précise les conditions de stabilité, et l'expérience confirme la prévision théorique.

Dans l'étude des effets de viscosité et de turbulence, Kármán a joué un rôle de premier plan. Développant la géniale conception de la couche-limite de L. Prandtl, il a montré l'importance d'une relation énergétique globale à laquelle son nom reste attaché. Puis, exploitant la similitude et l'analyse dimensionnelle, il conçoit que la turbulence de l'écoulement d'un fluide présente une forme-type qui ne s'atténue qu'à une échelle convenable selon la relative proximité d'une paroi, ce qui le conduit à formuler une loi logarithmique de la résistance en mouvement turbulent, que l'expérience vérifie bien, et qui n'a fait l'objet ensuite que de raffinements d'une utilité secondaire. Cette théorie suppose la turbulence isotrope, et l'on sait que ce cas n'est pas général. Mais, comme le constatait Kármán à Marseille, il y a moins de deux ans, au cours d'un Colloque sur la turbulence, ces problèmes restent en grande partie dans la catégorie des « non résolus », qu'il aimait à rappeler souvent à l'attention de ceux qui croient trop aisément qu'un sujet dont il a été beaucoup parlé est épuisé,

Une grande partie de l'œuvre d'aérodynamicien de Kármán concerne, outre la résistance des corps fuselés, la théorie des ailes et empennages, et les interactions de ces différents organes constitutifs d'un avion. Comme il y excellait grâce à son érudition mathématique et à sa remarquable capacité d'en faire bon usage, il a su donner, notamment, une forme très élégante à la théorie des surfaces portantes, et établir des méthodes pratiques de résolution. Lorsque l'incessant progrès de la vitesse des avions a obligé à tenir compte, de manière d'abord secondaire, puis prépondérante, de la compressibilité de l'air, il a opéré sans hésitation ni difficulté sa conversion personnelle du subsonique au supersonique, où échouaient à l'époque beaucoup de spécialistes. Dans son enseignement aux États-Unis, il développa, sous la forme d'une analogie acoustique, une théorie supersonique des ailes et corps fuselés qui suscita des applications fécondes et des progrès techniques.

On peut dire que la méthode des « sources », dans sa présentation et dans son exploitation, lui doit énormément.

Soucieux de ne rien laisser échapper de ce qui généralise en l'étendant la Dynamique des fluides, sa discipline préférée, il a consacré vers 1950 de nouvelles recherches à l'étude des écoulements avec réaction chimique qui sont mis en œuvre dans les turbomachines à combustion.

Dans ces derniers temps, Kármán démontrait l'inaltérable facilité de son adaptation aux problèmes les plus nouveaux en inaugurant à 78 ans un nouvel enseignement d'une Université américaine par une série de leçons personnelles sur la propulsion électrique en Cosmonautique.

L'œuvre scientifique de Kármán se caractérise par une étroite association de la théorie, de l'expérimentation et de l'application technique, association dominée par un goût profond et permanent du fondamental.

*
* *

En fait, et comme l'y incitait sa formation initiale d'ingénieur à Budapest, puis de scientifique en Allemagne, Kármán a été à la fois ingénieur et savant, l'un et l'autre de première grandeur.

On sait notamment qu'il a préconisé, vers 1925, sur la base d'une conception théorique vérifiée en soufflerie, un raccordement continu de la voilure d'un avion à son fuselage, universellement adopté ensuite et désigné par son nom.

Il a personnellement dirigé la conception, voire la réalisation, de nombreuses souffleries dans le monde. Il a inspiré des projets de barrages, d'aqueducs, de turbine éolienne. Vers 1945, il a pris une part très active à la création, dans le laboratoire de propulsion de CALTEC, à Pasadena, des fusées JATO, destinées à aider au décollage d'avions lourds, ce qui a conduit à la formation, sous sa présidence, de la Société Aerojet, laquelle a joué depuis, aux États-Unis, un rôle capital dans l'industrie des propulseurs d'engins balistiques et spatiaux.

Cette œuvre, à la vérité immense, diverse, et cependant d'une profonde unité, signe évident de la personnalité propre de son auteur, laissera des traces profondes et aura des suites fécondes. Et ce qui en sera le meilleur fruit, ce sera l'enseignement réellement « supérieur » que Kármán a dispensé à ses élèves si nombreux, dont certains hors des États-Unis, car il n'a pas moins illustré la noblesse et la vertu de l'Enseignement que celles de la Science.

(*) Séance du 20 mai 1963.
(1) Ce savant internationalement connu sous le nom de *von Kármán*, adoptait lorsqu'il écrivait à l'Académie, la graphie française *de Kármán*.

Notice nécrologique sur Émile Guyénot, par M. Étienne Wolff.

Émile Guyénot est né le 9 juin 1885 à Lons-le-Saulnier. Fils de magistrat, petit-fils de médecin, il montra dès son jeune âge une vocation de naturaliste, au cours d'excursions dans le Jura qu'il aimait parcourir et explorer. Il commença ses études universitaires à l'Université de Besançon. Étudiant en médecine, il fréquente en même temps le laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences, où il entreprend ses premières expériences sur la vessie natatoire des Poissons. Il termine à Paris ses études de médecine, en même temps qu'il suit les enseignements de la Faculté des Sciences, où il subit l'influence de maîtres comme Giard, Lacaze-Duthiers, Le Dantec. Préparateur à l'École des Hautes Études en 1908, il est appelé par M. Caullery en 1912 à exercer les fonctions de préparateur — nous disons aujourd'hui assistant —, au laboratoire d'Évolution des êtres organisés.

Pendant la guerre de 1914-1918, il exerce les fonctions de médecin militaire d'abord dans des unités combattantes, puis comme chef de service dans des laboratoires de Bactériologie et de Sérothérapie où il rend d'éminents services.

En 1918, sur la recommandation de ses maîtres, il passe sans transition des fonctions de préparateur à la Faculté des Sciences de Paris, à celles de Professeur titulaire de l'Université de Genève. C'est assez dire combien son travail de thèse, intitulé *Recherches expérimentales sur la vie aseptique et le développement d'un organisme en fonction du milieu*, avait eu de retentissement et combien le jeune savant inspirait de confiance et d'espoir. Il se fixa définitivement à Genève, où le hasard d'une carrière le rapprochait de sa Franche-Comté natale.

Nommé en même temps sous-directeur de la Station zoologique de Wimereux, que dirigeait alors Maurice Caullery, il conservait ainsi un titre et une fonction dans l'Université française.

Émile Guyénot fut appelé parmi nous comme Correspondant en 1932, comme Membre non résidant en 1951. Il avait obtenu en 1918 le prix

Lonchampt de notre Académie, en 1931 le prix Henri de Parville, en 1943 le prix Petit d'Ormoy.

Telle est, sèchement résumée, la carrière de notre confrère, qui a été brusquement emporté par la mort le 20 mars 1963.

*
* *

On ne peut donner en quelques lignes une idée de son œuvre, qui est immense et de première valeur. Trois grands traits caractérisent l'homme et l'œuvre : il fut un expérimentateur hors ligne, le chef d'une école nombreuse et brillante, un esprit d'une haute culture. C'est sous ces trois aspects que je voudrais brièvement évoquer Émile Guyénot.

I. La plus grande partie de son œuvre se rapporte à ce qu'on appelle la morphologie expérimentale. Mais ce morphologiste savait orienter ses recherches vers les problèmes de Biochimie, et l'on est étonné de voir avec quelle pénétration il sut aborder les problèmes relatifs à la nature de la vitamine B_2 et des hormones hypophysaires.

Parmi les nombreuses questions auxquelles il apporta des solutions décisives, je dois me contenter d'évoquer deux problèmes.

Partant d'une idée de Pasteur, selon laquelle la vie serait impossible, si l'on nourrisait de jeunes animaux avec des aliments privés de microbes, Guyénot s'efforça de réaliser des élevages aseptiques de mouches — luciles et drosophiles —. Ce fut l'objet de sa thèse, commencée en 1910, interrompue par la guerre, soutenue en 1917.

Ce travail représente un chef-d'œuvre de patience, d'ingéniosité, de difficultés surmontées, surtout quand on évoque le laboratoire sommaire où il fut effectué : c'était un ancien hangar qui avait servi de bureau d'architecte à Soufflot, lors de la campagne de construction du Panthéon. C'est là que le premier laboratoire d'évolution était installé. Il ne disposait même pas de courant électrique.

Pourtant c'est là qu'Émile Guyénot démontra pour la première fois que la vie animale est possible en milieu aseptique. Et l'on sait quel regain d'intérêt de telles recherches connaissent depuis quelques années. Mais bien d'autres résultats ont accompagné cette découverte capitale. Celui-ci en particulier : si l'on pouvait nourrir des Drosophiles en l'absence de Bactéries, on ne pouvait cependant leur donner une alimentation artificielle, limitée aux principes qu'on connaissait alors : hydrates de carbones, graisses, protéines. Il fallait y ajouter une substance X extraite de la levure, et qui n'appartenait à aucune des substances nutritives connues. Cette substance X représentait un mélange de deux vitamines du groupe B, qui furent connues plus tard sous le nom de lactoflavine et de nicotinamide. Ainsi Guyénot se révélait un grand précurseur dans le domaine de la nutrition.

Un autre champ où il donna toute la mesure de ses brillantes qualités fut la régénération des Vertébrés. On sait que certains Amphibiens — têtards de grenouilles, tritons et salamandres adultes — ont la propriété de régénérer certains organes, même s'ils ont été complètement extirpés : ainsi les membres, la crête dorsale, la queue, le museau. Pourquoi est-ce l'organe manquant qui est régénéré, et non point un autre ? Pourquoi, s'il n'est que partiellement amputé, ne régénère-t-il que ce qui manque, alors qu'il peut faire plus en d'autres circonstances ? A la première question, Guyénot et son école répondent que l'organisme est constitué d'une mosaïque de territoires, doués de pouvoirs spécifiques de régénération. Ces « territoires » ont des aires plus étendues que celles de l'organe normal; ainsi le territoire membre entoure la base du membre et couvre une superficie deux à trois fois supérieure à cette insertion.

La notion de « territoire » est encore confirmée par l'expérience suivante. Guyénot et son école démontrent d'abord que les nerfs sont indispensables à la régénération d'un organe. Mais qu'arrive-t-il si l'on fait dévier un nerf de son trajet normal pour le faire aboutir à un territoire différent ? L'organe régénère-t-il suivant la nature du nerf, ou suivant la nature du territoire ? C'est toujours le territoire qui est déterminant. Ainsi le nerf sciatique, dévié dans le territoire de la queue, commande à la régénération d'une queue, le même nerf dévié vers le territoire crête fait régénérer une crête dentelée; dévié vers le cloaque, il provoque la régénération d'une papille cloacale. Un nerf est indispensable à la reconstitution de l'organe, mais son action n'est pas spécifique. Seule, la réaction du territoire est spécifique. Ainsi s'affirmaient, dans des recherches d'avant-garde, les propriétés, depuis lors si familières aux embryologistes, des inducteurs et des tissus compétents.

Il faudrait mettre sur le même plan des travaux relatifs à l'endocrinologie, en particulier à la nature et au rôle des hormones hypophysaires; sur la sexualité des Amphibiens; sur la génétique et la cytologie des chromosomes des Drosophiles; sur la vessie natatoire des Poissons; enfin, car Émile Guyénot était un naturaliste accompli, sur différents groupes d'Invertébrés.

II. La plupart des recherches entreprises par Guyénot depuis son arrivée à Genève, furent continuées par ses collaborateurs. Il sut s'entourer d'une brillante et nombreuse équipe de jeunes chercheurs, qui collaborèrent avec lui ou travaillèrent sous sa direction.

Son enseignement eut un succès énorme, son dynamisme attira une foule de chercheurs, qu'il accepta dans son laboratoire, non parce qu'il avait de la place pour eux, mais parce qu'il avait des problèmes à leur confier. Car, parmi les premiers, Émile Guyénot comprit que la recherche expérimentale ne pouvait plus être un travail d'isolé, mais devait être confiée à des équipes dirigées par un « patron ». Il fut un grand chef d'école, payant

d'exemple, exigeant et strict pendant le travail, amical et familier aux heures de repos. Je me rappelle l'atmosphère de gaieté et d'enthousiasme de « l'école de Guyénot », arrivant en nombre au laboratoire de Wimereux pour un séjour où un travail acharné cédait parfois la place à de joyeuses réunions de famille. Beaucoup de ses élèves ont fait une brillante carrière; ils peuplent actuellement les Universités de Suisse et de nombreux pays. Je ne puis que citer quelques-uns parmi les plus renommés : A. Naville, prématurément décédé alors qu'il était Professeur à Istanbul; O. Schotté, Professeur à l'Université d'Amherst (Mass.); R. Matthey, Professeur à l'Université de Lausanne; J. de Beaumont, Directeur du Musée Zoologique à Lausanne; K. Ponse, Professeur à l'Université de Genève; R. Geigy, Professeur à l'Université de Bâle, Directeur de l'Institut tropical; D. Bovet, Chef de Service à l'Institut de la Santé à Rome, Prix Nobel de Physiologie et de Médecine (1957); M. Zalokar, Professeur à l'Université de San Diego (Cal.); E. Dottrens, Directeur du Musée d'Histoire naturelle de Genève; V. Kiortsis, Professeur à l'Université d'Athènes; C. Mettetal, Professeur à l'Université de Rabat.

*
* *

III. Homme d'une haute culture, Émile Guyénot s'est distingué par ses écrits et son enseignement. On lui doit, entre autres Ouvrages généraux sur la Génétique et l'Évolution, un livre intitulé : *l'Hérédité,* qui est un modèle de précision scientifique, de clarté et de style. Ce traité, dont la première édition a été publiée en 1923, a été pendant de longues années, l'Ouvrage de base qui a permis aux biologistes, en France et à l'étranger, de s'initier aux lois et aux théories récentes de la génétique mendélienne. Ses éditions successives, considérablement augmentées, ont à leur tour joué un rôle important dans la formation de nombreuses générations d'étudiants et de chercheurs.

Parmi les nombreux Ouvrages ou articles sur l'histoire et la philosophie des Sciences qu'il composa, il convient de mentionner tout spécialement un livre sur *Les Sciences de la vie aux* XVIIe *et* XVIIIe *siècles : l'idée d'évolution*

Cet Ouvrage, qu'il prépara et rédigea avec un plaisir particulier — tels sont les propres termes de l'auteur — reconstitue la vie et la pensée scientifiques d'une époque avec une fidélité, une puissance d'évocation et une richesse d'information remarquables. On y trouve des vues et des interprétations nouvelles sur des auteurs connus et méconnus, tels Adanson, Lamarck.

Les magnifiques qualités de clarté, de profondeur et de style, qu'on peut reconnaître dans ses écrits, se retrouvaient dans son enseignement, dans ses exposés oraux. C'était un orateur de grand talent, capable de transporter un auditoire non par des qualités extérieures, mais par la lumière qu'il savait jeter sur toute question, par la simplicité et la pureté de son

langage. De ces qualités de styliste, d'entraîneur, peu d'auditoires autres que ses élèves ont eu la chance de profiter.

Émile Guyénot s'était retranché dans une indépendance un peu hautaine. Genève n'est pas bien loin de Fernet-Voltaire. Familier et sociable avec ses collaborateurs, il était accessible et accueillant à tous ceux qui venaient à lui. Mais il se déplaçait peu, il n'aimait ni les voyages, ni les congrès, peu enclin, disait-il, à jouer le rôle d'un commis-voyageur en Biologie. Il professait que la Science progresse mieux dans le recueillement des laboratoires que dans les discussions confuses des congrès internationaux.

Mais son influence directe s'exerçait chaque année sur une centaine de jeunes gens venus des pays les plus divers, auxquels il sut faire apprécier la clarté et la méthode de la Science française. Il écrivait en 1950, dans la notice admirable où sont résumés ses titres et travaux : « Je me sentis récompensé de mes efforts, le jour où une délégation d'étudiants étrangers vint prendre congé de moi, lorsque leur porte-parole en m'exprimant leur reconnaissance pour ce que je leur avais apporté, me salua du beau titre de « Consul intellectuel de la France ». Mais ce n'était pas assez dire : car Émile Guyénot pouvait prétendre au titre d'ambassadeur de la pensée et de la langue française dans ce pays ami qui l'adopta et où il sut faire tant d'émules.

Il nous est enlevé brusquement, dans toute la force de son talent, alors qu'il poursuivait inlassablement son travail, et que nous attendions de lui de nouveaux résultats et de nouveaux Ouvrages, portant la marque de sa vigoureuse personnalité. C'est un très grand biologiste français que nous perdons prématurément.

Que Mme Guyénot, que ses enfants, que ses fidèles élèves, qui ont essaimé dans le monde entier, veuillent bien accepter le témoignage de notre grande tristesse et de notre admiration.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX. PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Alfred Fessard**, élu Membre de la Section des Académiciens libres, le 25 mars 1963, en remplacement de M. *Armand de Gramont*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **Président** donne lecture de la Note parue au *Journal Officiel de la République Française* annonçant que, par décret du 15 mai 1963, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. le **Président** signale la présence de M. **Nil Ratan Dhar**, Correspondant de l'Académie, Directeur du « Sheila Dhar Institute of soil science » à l'Université d'Allahabad. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le bureau de l'Académie une médaille à l'effigie de M. **Henri Bénard**, offerte par le Comité du Jubilé de celui-ci.

M. **Jean Dufay** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à l'une des places de membre non résidant, vacante par la mort de MM. *Pol Bouin* et *Gaston Delépine*.

L'**Académie des Inscriptions et Belles Lettres** invite l'Académie à se faire représenter aux cérémonies organisées à Paris, les 7, 8 et 9 juin 1963 à l'occasion de son Tricentenaire.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 23 mai 1960 et enregistré sous le n° 14.087, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Louis de Broglie**, un livre de M. Louis Chauvois intitulé : *Histoire merveilleuse de Zénobe Gramme, Inventeur de la Dynamo*, dont il a écrit la *Préface*;

— par M. **Albert Policard**, un Ouvrage qu'il vient de publier, intitulé : *Physiologie et Pathologie du Système lymphoïde*;

— par M. **Georges Kuhnholtz-Lordat**, un livre dont il est l'auteur, intitulé : *La Genèse des appellations d'origine des vins*.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Pierre-Paul Grassé**, un volume de M. Jean-André Thomas : *Introduction à l'Étude de la Survie*; et un autre publié sous la direction de celui-ci : *Survie et Conservation biologique*.

— par M. **Pierre Lépine**, un Ouvrage de la collection *Que sais-je ?* intitulé : *le Microscope électronique*, par Pierre Selme.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture. Département des sciences exactes et naturelles. Groupe d'organisation de la Recherche. *Le Programme de politique scientifique de l'U.N.E.S.C.O.*

2° Collection d'enseignement biologique. LUCIE KOFLER, *Croissance et développement des plantes*. Préface de PIERRE CHOUARD.

3° *Pédologie générale*, par HENRI MARGULIS.

4° Académie des sciences de l'U. R. S. S., Section de Sibérie. KONSTANTIN NIKOLAEVITCH KORJAVIN, *Vozdeïstvie l'da na injenernye sooroujenija* (*Influence de la glace sur les constructions industrielles*).

5° Deutsche Mathematiker-Vereinigung. *Presidency of deutsche Mathematiker-Vereinigung; Tagungen; National Committee and representation at the general Assembly.*

6° Commission de la Communauté Européenne de l'énergie atomique. *Euratom Information*. Vol. I, n° 1.

COMMISSIONS. DÉLÉGATIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **ANDRÉ COUDER**, **JACQUES BOURCART** pour la division des Sciences mathématiques et physiques; **PIERRE-PAUL GRASSÉ**, **LUCIEN PLANTEFOL**, pour la division des Sciences chimiques et naturelles; **LOUIS NÉEL**, **ALBERT VANDEL** pour la Section de Membres non résidants sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats pour chacune des places de membres non résidants vacantes par la mort de MM. *Pol Bouin* et *Gaston Delépine*.

M. **MAURICE ROY** est désigné pour représenter l'Académie à la cérémonie qui aura lieu le 28 mai 1963 à Aix-la-Chapelle, en mémoire de **THEODORE VON KÁRMÁN**.

A 16 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 25 m.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Surpression engendrée par la fermeture partielle instantanée d'une conduite avec aspiration d'air par l'extrémité aval.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Détermination de l'amplitude extrême de manœuvre pour laquelle la surpression maximale ne dépasse pas celle qui existe immédiatement après la fermeture, qu'il y ait ou non aspiration d'air.

Dans une Note précédente [1], nous avons déterminé la condition nécessaire et suffisante, en l'absence de pertes de charge, pour qu'une fermeture partielle instantanée, réduisant le débit de régime permanent de q_0 à q_1, ne provoque pas d'aspiration d'air par l'extrémité aval, soit

$$(1)\qquad q'_1=\frac{q_1}{q_0}>q_{1L},\qquad \text{avec}\quad q_{1L}=\frac{(1-y'_0)\sqrt{y'_0}}{\sqrt{2(1+3y'_0)}}.$$

Nous supposons maintenant cette condition non vérifiée et nous nous proposons de déterminer la nouvelle valeur limite de q'_1, au-dessus de laquelle la surpression maximale ξ_M engendrée par la manœuvre considérée ne dépasse pas la valeur qui lui correspond dans le premier intervalle de temps μ égal à la durée d'un aller-retour d'onde d'un bout à l'autre de la conduite, c'est-à-dire dans la première unité de temps, en utilisant les grandeurs relatives [2], comme dans notre Note précédente.

1° Considérons tout d'abord le cas où

$$(2)\qquad \frac{1}{2}<y'_0<1,$$

comme on le voit sur la figure 1, pour que le point 4 ne soit pas au-dessus de 1_A, il faudrait que b soit à gauche de 0_A ou, à la limite, confondu avec ce point.

On se rend aisément compte que ceci est impossible sauf à la limite, pour $y'_0=1/2$, pour une fermeture complète, la parabole ψ'_1 étant alors confondue avec l'axe $O\xi'$.

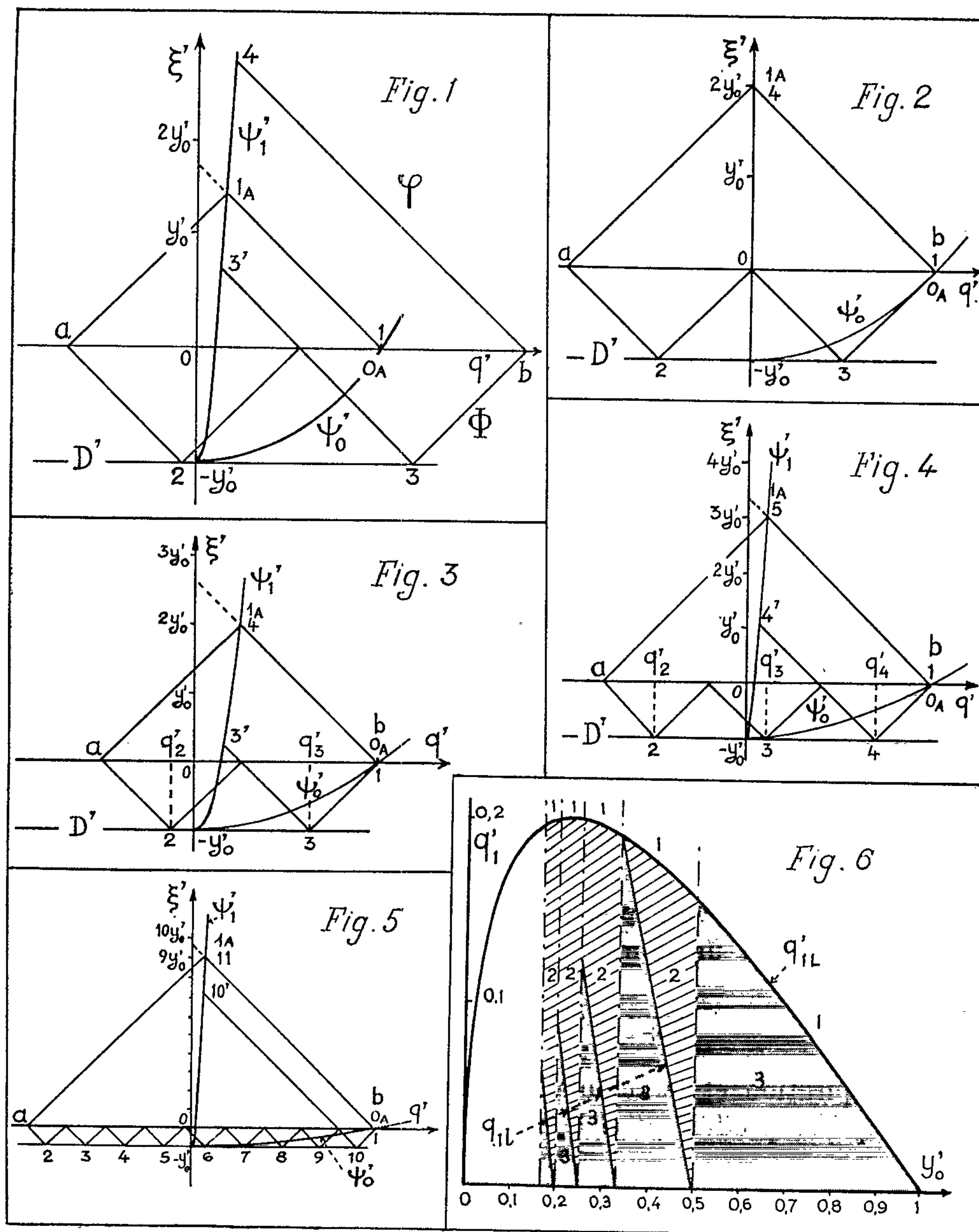
2° Pour

$$(3)\qquad \frac{1}{3}<y'_0<\frac{1}{2}$$

comme le montre la figure 3, le problème admet une solution. On vérifie, comme conséquence de (3), qu'on a $q'_3>|q'_2|$: la fin de l'évacuation de la poche d'air intervient à un instant de la troisième unité de temps, le point de fonctionnement sautant de 3 sur D' en 3' sur ψ'_1.

Les coordonnées ($q'_{1A} = 1 - 2y'_0$, $\xi'_{1A} = 2y'_0$) de 1_A doivent vérifier l'équation de la parabole ψ'_1 :

(4) $$\xi' = -y'_0\left(1 - \frac{q'^2}{q'^2_{1l}}\right)$$



q'_{1l} étant la nouvelle valeur limite de q'_1 cherchée :

(5) $$q'_{1l} = \frac{1 - 2y'_0}{\sqrt{3}}.$$

Le point 4 se confond avec 1_A.

3° Pour

(6) $$\frac{1}{4} < y'_0 < \frac{1}{3},$$

le graphique est représenté sur la figure 4. Les inégalités (6) entraînent les suivantes :

$$q'_3 < |q'_2| < q'_3 + q'_4.$$

La fin de l'évacuation de la poche d'air se produit pendant la quatrième unité de temps, le point de fonctionnement sautant de 4 sur D' en 4' sur ψ'_1. Le point 5 se confond avec 1_A.

Les coordonnées de 1_A étant

$$q'_{1A} = 1 - 3y'_0, \qquad \xi_{1A} = 3y'_0,$$

on tire de l'équation (4) de la parabole ψ'_1 la valeur limite

(7) $$q'_{1l} = \frac{1 - 3y'_0}{2}.$$

4° Prenons enfin (*fig.* 5), par exemple :

(8) $$\frac{1}{10} < y'_0 < \frac{1}{9}.$$

On vérifie aisément que les inégalités (8) entraînent les suivantes :

$$q'_5 + q'_6 + q'_7 + q'_8 + q'_9 < |q'_2| + |q'_3| + |q'_4| + |q'_5| < q'_6 + q'_7 + q'_8 + q'_9 + q'_{10}$$

et qu'on a

(9) $$\begin{cases} q'_{1A} = 1 - 9y'_0, & \xi_{1A} = 9y'_0, \\ q'_{1l} = \dfrac{1 - 9y'_0}{\sqrt{10}}. \end{cases}$$

Conclusion. — On voit que, dans chaque intervalle de variation de y'_0, tel que n désignant un nombre entier, supérieur ou égal à 2, on ait

(10) $$\frac{1}{n+1} < y'_0 < \frac{1}{n} \qquad (\text{avec } n \geqq 2),$$

malgré l'aspiration et le refoulement de l'air par l'extrémité aval de la conduite qui se produisent si l'on a

$$q_1 < q'_{1L} q_0 \qquad [q'_{1L} \text{ étant donné par (1)}],$$

la surpression maximale ξ_M ne dépasse pas la surpression ξ_{1A} qui existe dans le premier intervalle de temps μ, si l'on a

(11) $$q_1 > q'_{1l} q_0,$$

avec

(12) $$q'_{1l} = \frac{1 - ny'_0}{\sqrt{(n+1)}}.$$

La figure 6 met en évidence, de façon plus explicite, les résultats de la discussion précédente : dans la région 1, il n'y a pas d'aspiration d'air et $\xi_M = \xi_{1A}$; dans la région 2, il y a aspiration d'air mais ξ_M reste égal à ξ_{1A}; dans la région 3 il y a une aspiration d'air et la surpression ξ_M dépasse ξ_{1A}.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3387.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 692.

PHYSIOLOGIE. — *L'adrénalinémie du* Salmo salar *L. à quelques étapes de son cycle vital et de ses migrations.* Note (*) de M. **Maurice Fontaine**, Mme **Madeleine Mazeaud** et M. **Frédéric Mazeaud**.

L'adrénalinémie du *Salmo salar* L. a été déterminée pour diverses étapes de son cycle vital en eau douce. Il faut souligner la valeur élevée de cette adrénalinémie qui atteint son maximum au cours de la smoltification. Cette teneur particulièrement élevée joue probablement un rôle important dans la préparation au comportement migratoire catadrome du smolt et dans le déroulement de ce comportement.

Au cours de l'étude entreprise pour connaître les facteurs internes du comportement migratoire du *Salmo salar* L. du bassin de l'Adour, nous avons mis en évidence d'importantes fluctuations d'activité de l'hypophyse, de la thyroïde et de la corticosurrénale (interrénal des poissons) dont certaines précèdent l'apparition du comportement migratoire ou accompagnent celui-ci ([1]).

Il nous était nécessaire de connaître également les fluctuations de l'adrénalinémie qui vraisemblablement jouent un rôle dans l'ensemble des mécanismes neuroendocriniens responsables *pro parte* des modifications de comportement, et c'est pourquoi nous avons entrepris une telle étude.

Quelques recherches préliminaires effectuées par l'un de nous en collaboration avec Mme Peyrin en 1960 avaient montré la présence de quantités notables d'adrénaline dans le sang du *Salmo salar* et justifié l'entreprise de ce travail.

Nous donnons ici un résumé des résultats obtenus au cours de ces dernières années, résultats qui seront exposés ultérieurement en détail par l'un de nous (Mme Mazeaud).

Les poissons ont été saignés par ponction cardiaque ou prélèvement à l'aorte dorsale dans la région caudale, soit sans traitement préalable, soit après électronarcose, mais en réduisant autant que possible le stress que représentent la capture et la contention. Après centrifugation du mélange sang-liquide antioxydant, les échantillons sont congelés et expédiés dans la neige carbonique au laboratoire où les dosages sont rapidement effectués. Des expériences nous ont montré que ce protocole n'entraînait pas de pertes de catécholamines pourvu que le temps de conservation n'excède pas 8 jours. Les dosages ont été effectués par la méthode de von Euler et Lishasko ([2]).

En l'état actuel de nos travaux, il est possible de réunir les valeurs obtenues par les divers protocoles de prélèvement, les différences observées en fonction de ceux-ci dans la série numériquement importante des Saumons de montée n'étant pas significatives.

Nous avons comparé l'adrénalinémie des :

a. parrs ou jeunes Saumons sédentaires mâles capturés en décembre sur des frayères du gave d'Oloron, près d'Oloron-Sainte-Marie;

b. smolts, jeunes Saumons en migration catadrome pêchés en mars-avril à Sordes sur le gave d'Oloron;

c. parrs pêchés en décembre sur les frayères d'Oloron et rapportés à Paris où ils furent gardés en aquarium jusqu'en mars-avril et saignés alors, afin que les différences observées entre les divers stades ne puissent être attribuées à la saison.

Parmi ceux-ci, les uns avaient gardé la robe de parr, les autres (la majorité) étaient en voie de smoltification. Ce sont ceux dont la robe apparaissait la plus proche de celle du smolt qui sont réunis sous le nom de parrs-smolts. Soulignons que cette smoltification des uns, cette conservation de la robe parr chez d'autres, en dépit de conditions externes rigoureusement identiques, montre bien l'importance des facteurs internes dans la smoltification.

En ce qui concerne les Saumons adultes, nous avons effectué des prélèvements sur :

a. les Saumons capturés au début de leur montée anadrome à Peyrehorade (gaves réunis) en mars-avril;

b. les Saumons au moment de leur maturité sexuelle capturés sur les frayères du gave d'Oloron, près d'Oloron-Sainte-Marie, en décembre;

c. les Mendeds, Saumons ayant frayé et capturés lors de leur migration catadrome à Sordes (gave d'Oloron) en mars. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Pour les jeunes Saumons chaque dosage porte sur les sangs réunis de plusieurs individus et constitue déjà en lui-même une moyenne.

Adrénalinémie du Salmo salar *L. en* γ *par* 100 ml *de sang*.

Jeunes Saumons.	Nombre de prélèvements.	Adrénaline.	Noradrénaline.
1. Parrs saignés en décembre sur les frayères	2	5,80	1,61
2. Smolts en migration (mars-avril).	8	9,26 ± 1,68	1,55 ± 0,51
3. Parrs (avril)	3	5,37 ± 0,64	2,45 ± 1,34
4. Parrs-smolts (avril)	3	8,56 ± 1,80	2,27 ± 0,18

Saumons adultes.	Nombre d'individus.	Adrénaline.	Noradrénaline.
1. Saumons de montée	♂ 10	1,33 ± 0,26	0,92 ± 0,13
	♀ 19	2,07 ± 0,23	0,76 ± 0,12
2. Saumons frayant	♂ 6	4,32 ± 1,50	0,72 ± 0,16
	♀ 5	3,41 ± 0,50	0,51 ± 0,14
3. Mendeds :			
a. En bonne condition	♂ 1	3,66	1,06
	♀ 6	3,60 ± 0,13	0,50 ± 0,60
b. En mauvaise condition	♀ 5	1,51 ± 0,51	0,73 ± 0,23

L'adrénalinémie du *Salmo salar* est donc particulièrement élevée et ce caractère est à rapprocher des fortes teneurs en hormones thyroïdiennes et corticosurrénaliennes antérieurement signalées. L'interaction de ces hormones sur des fonctions très importantes à considérer dans ce comportement migratoire sera envisagée ultérieurement. L'adrénalinémie est plus élevée chez le jeune que chez l'adulte. Bien que déjà importante chez le parr, elle s'élève encore au cours de la smoltification et devient maximale chez le smolt, cependant que le rapport noradrénaline/adrénaline tend à diminuer, ce qui témoigne probablement d'une activation accrue des processus de méthylation de la noradrénaline.

Les Saumons de montée présentent une adrénalinémie et une capacité de sécrétion d'adrénaline très inférieures à celle des parrs et surtout des smolts. Ainsi un Saumon de montée, après une nage forcée de 20 mn, ne montrait qu'une adrénalinémie de 3,80 alors que certain lot de smolt capturé en migration présentait une adrénalinémie de 16,9.

L'adrénalinémie de l'adulte s'élève de façon très significative en décembre, en dépit d'un jeûne synchonique qui peut durer depuis une année. Elle reste relativement élevée chez le Mended en bonne condition et diminue chez le mended en mauvaise condition (le critère de cette condition étant la survie ou la mort dans les heures ou les jours qui suivent le stress résultant d'une première ponction cardiaque).

Le caractère le plus intéressant du point de vue de l'analyse du comportement migratoire est donc le maximum d'adrénalinémie observée chez le smolt. Celui-ci correspond au maximum de 17-hydroxycorticostéroïdes présents dans le sang ([3]) et à un développement et une activation très importants de l'interrénal ([4]). Il correspond aussi à un stade de glycogénolyse hépatique ([5]) et peut en rendre compte *pro parte*. On peut s'étonner de constater cette différence considérable entre l'adrénalinémie du smolt en migration catadrome d'une part et celle du Saumon adulte en migration anadrome et du Mended en migration catadrome d'autre part. Nous pensons que cette différence permet au smolt une activité motrice plus continue que celle des Saumons adultes. La migration catadrome du smolt dans le bassin considéré est, en effet, très rapide et semble-t-il sans relais, ce qui n'est pas le cas des migrations du Saumon adulte, ni probablement des Mendeds.

Cette élévation de l'adrénalinémie chez le smolt confirme donc le diagnostic de sympathicotonie formulé antérieurement par l'un de nous pour caractériser ce stade ([6]), elle joue sans doute un rôle dans la sensibilisation du jeune Saumon à certains facteurs météorologiques ou hydrologiques qui déclenchent la migration et dans l'intensité et la nature de l'activité motrice caractéristique de ce stade.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) M. FONTAINE, *Analyse expérimentale de l'instinct migrateur des Poissons* in *L'instinct dans le comportement des animaux et de l'Homme*, Masson, Paris, 1956; *Experientia*, 16, 1960, p. 1-6.

(2) U. S. VON EULER et F. LISHASKO, *Acta physiol. Scand.*, 45, 1959, p. 122 et 51, 1961, p. 193-203.

(3) M. FONTAINE et J. HATEY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 319.

(4) M. FONTAINE et M. OLIVEREAU, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 174-176.

(5) M. FONTAINE et J. HATEY, *Physiol. comparata et œcologia*, 3, 1953, p. 37-52.

(6) M. FONTAINE, *Année biologique*, 27, 1951, p. 570-580.

(*Laboratoire de Physiologie de l'Institut Océanographique,*
195, *rue Saint-Jacques, Paris*, 5e).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur le nombre de solutions non négatives d'une équation diophantienne linéaire.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Dans le cas de deux ou de trois inconnues, on donne ce nombre *explicitement* en fonction des coefficients de l'équation et de son terme constant.

Équations à deux inconnues. — Le nombre de solutions du système diophantien

$$aX + bY = n, \qquad (a, b) = 1 \qquad (X, Y \geqq 0)$$

est $C_n = q + C_r$, formule classique où q et r sont le quotient et le reste de la division de n par ab. Le *terme périodique* C_r, toujours égal à 0 ou à 1, est facile à déterminer quand a, b, r sont *numériques*, par exemple en se guidant dans le réseau des points entiers par la droite $aX + bY = n$. Si $a = 10$ et $b = 7$, par exemple, on trouve pour C_r, avec une distribution très irrégulière, 27 fois la valeur 0 et 43 fois la valeur 1, quand r va de 0 à 69. A ma connaissance aucun auteur ne donne une expression explicite de C_r, et certains pensent même comme Weihranch, que « la détermination de C_r en fonction de a, b et r est probablement théoriquement impossible » [1].

Nous écrivons $\Phi_P(n)$ une fonction de n de période P et $f_K(n)$ un polynome de degré K.

Depuis Euler, on sait que

$$F(t) = \frac{1}{(1-t^a)(1-t^b)} = \sum_0^\infty C_n t^n,$$

et, par suite, que

$$C_n = f_1(n) + \Phi_a(n) + \Phi_b(n).$$

On trouve sans difficulté $f(n) = (2n + a + b)/2ab$ en considérant dans la décomposition de F (t) les éléments simples relatifs au pôle 1. Calculons maintenant $\Phi_a(n)$.

Soit A une racine, autre que 1, de $1 - t^a = 0$. Détachons de F (t) l'élément relatif au pôle $1/A = A'$, qui est simple puisque $(a, b) = 1$

$$\frac{1}{(1-t^a)(1-t^b)} = \frac{\mathcal{A}}{1-At} + g(t).$$

A est la limite vers laquelle tend $(1 - At)/[(1 - t^a)(1 - t^b)]$, quand t tend vers A′. Or $\lim_{t \to A'} (1 - t^a)/(1 - At) = a$. Donc $\mathcal{A} = 1/a(1 - A'^b)$.

Les éléments de F (t) relatifs aux pôles conjugués A′ et A donnent donc dans C_n

$$\frac{A^n}{a(1-A'^b)}+\frac{A'^n}{a(1-A^b)},$$

ou, en posant

$$A=\cos\alpha+i\sin\alpha \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{1-A^b}=\frac{1}{2}+\frac{i}{2}\operatorname{cotg}\frac{b\alpha}{2}=u+iv,$$

$$\frac{1}{a}\left[(u-iv)(\cos n\alpha+i\sin n\alpha)+(u+iv)(\cos n\alpha-i\sin n\alpha)\right]$$

$$=\frac{2}{a}(u\cos n\alpha+v\sin n\alpha)=\frac{1}{a}\left(\cos n\alpha+\operatorname{cotg}\frac{b\alpha}{2}\sin n\alpha\right)=\frac{\sin\frac{\alpha}{2}(2n+b)}{a\sin\frac{\alpha b}{2}}.$$

1° *a est impair.* — Dans $\alpha=(2\pi/a)\,p$, le facteur p prend les valeurs entières de 1 à $(a-1)/2$. Donc

$$\Phi_a(n)=\frac{1}{a}\sum_{1}^{p=\frac{a-1}{2}}\frac{\sin\frac{\pi(2n+b)}{a}p}{\sin\frac{\pi b}{a}p}.$$

2° *a est pair.* — Le pôle (-1), qui est son propre conjugué, donne dans C_n le terme $(-1)^n/a[1-(-1)^b]=(-1)^n/2a$, car b est impair puisque $(a,\,b)=1$. Dans $\alpha=(2\pi/a)\,p$, l'entier p prend les valeurs de 1 à $(a-2)/2$. Par suite

$$\Phi_a(n)=\frac{(-1)^n}{2a}+\frac{1}{a}\sum_{1}^{p=\frac{a-2}{2}}\frac{\sin\frac{\pi(2n+b)}{a}p}{\sin\frac{\pi b}{a}p} \quad (^2).$$

Équations à trois inconnues. — On sait que si a, b, c sont premiers deux à deux, le nombre de solutions du système diophantien $aX+bY+cZ=n$, $X, Y, Z\geqq 0$ est

$$C_n=\frac{q}{2}(n+r+a+b+c)+C_r,$$

où q et r sont le quotient et le reste de la division de n par abc [3]. Si par exemple, $a=7$, $b=11$, $c=13$, pour disposer de la fonction C_n quelle que soit la variable n, il faudrait connaître C_r pour tous les entiers r de 0 à 1 000 (car $7.11.13=1\,001$). Or de

$$F(t)=\frac{1}{(1-t^a)(1-t^b)(1-t^c)}=\sum_0^\infty C_n t^n,$$

il résulte que C_n est de la forme

$$C_n=f_2(n)+\Phi_a(n)+\Phi_b(n)+\Phi_c(n).$$

Le pôle 1 de F (t) donne sans peine

$$f_2(n)=\frac{n(n+a+b+c)}{2\,abc}+\frac{(a+b+c)^2+ab+bc+ca}{12\,abc}.$$

Pour calculer $\Phi_a(n)$ détachons de $F(t)$ l'élément relatif à une racine $A' = 1/A$, autre que 1, de $1 - t^a = 0$.

$$\frac{1}{(1-t^a)(1-t^b)(1-t^c)} = \frac{\mathfrak{A}}{1-At} + g(t)$$

fournit

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{a(1-A'^b)(1-A'^c)}.$$

Les pôles conjugués A, A' donnent dans C_n

$$\frac{A^n}{a(1-A'^b)(1-A'^c)} + \frac{A'^n}{a(1-A^b)(1-A^c)} = \frac{1}{a} h(n).$$

Posons

$$A = \cos\alpha + i\sin\alpha,$$

$$\frac{1}{1-A^b} = \frac{1}{2} + \frac{i}{2}\cot\mathrm{g}\,\frac{\alpha b}{2} = u + iv,$$

$$\frac{1}{1-A^c} = \frac{1}{2} + \frac{i}{2}\cot\mathrm{g}\,\frac{\alpha c}{2} = u' + iv'.$$

$$h(n) = (u-iv)(u'-iv')(\cos n\alpha + i\sin n\alpha) + (u+iv)(u'+iv')(\cos n\alpha - i\sin n\alpha)$$

$$= 2(uv' + vu')\left[\frac{uu'-vv'}{uv'+vu'}\cos n\alpha + \sin n\alpha\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left(\cot\mathrm{g}\,\frac{\alpha b}{2} + \cot\mathrm{g}\,\frac{\alpha c}{2}\right)\left(-\cot\mathrm{g}\,\alpha\,\frac{b+c}{2}\cos n\alpha + \sin n\alpha\right) = -\frac{\cos\frac{\alpha}{2}(2n+b+c)}{2\sin\frac{\alpha b}{2}\sin\frac{\alpha c}{2}}.$$

1° *a est impair.* — Dans $\alpha = (2\pi/a)\,p$, l'entier p prend les valeurs de 1 à $(a-1)/2$. Donc

$$\Phi_a(n) = \frac{-1}{2a}\sum_{1}^{p=\frac{a-1}{2}} \frac{\cos\frac{\pi(2n+b+c)}{a}p}{\sin\frac{\pi b}{a}p\,\sin\frac{\pi c}{a}p}.$$

2° *a est pair.* — Le pôle (-1) donne dans C_n le terme

$$\frac{(-1)^n}{a[1-(-1)^b][1-(-1)^c]} = \frac{(-1)^n}{4a},$$

car b et c, premiers avec a, sont impairs. Dans $\alpha = (2\pi/a)\,p$, l'entier p prend les valeurs de 1 à $(a-2)/2$. Par suite

$$\Phi_a(n) = \frac{(-1)^n}{4a} - \frac{1}{2a}\sum_{1}^{p=\frac{a-2}{2}} \frac{\cos\frac{\pi(2n+b+c)}{a}p}{\sin\frac{\pi b}{a}p\,\sin\frac{\pi c}{a}p}.$$

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) *Z. Math. Phys.*, 20, 1875, p. 99.

([2]) En remarquant que le $C_n = f_2(n) + \Phi_a(n) + \Phi_b(n)$ du système $aX + bY = n$, $(a, b) = 1$; $X, Y > 0$ est le même que celui de

$$aX + bY = n - a - b, \qquad (a, b) = 1 \qquad (X, Y \geqq 0),$$

on voit qu'ici

$$f_2(n) = \frac{2n - a - b}{2ab},$$

$$\Phi_a = \frac{1}{a} \sum_{1}^{p=\frac{a-1}{2}} \frac{\sin \frac{x(2n-b)}{a} p}{\sin \frac{\pi b}{a} p} \quad (a \text{ impair}),$$

$$\Phi_a = \frac{(-1)^n}{2a} + \frac{1}{a} \sum_{1}^{p=\frac{a-2}{2}} \frac{\sin \frac{\pi(2n-b)}{a}}{\sin \frac{\pi b}{a} p} \quad (a \text{ pair}).$$

([3]) E. Ehrhart, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 621.

ALGÈBRE. — *Sur une classe d'anneaux commutatifs.*
Note (*) de Mlle **Lucette Dutheil**, présentée par M. René Garnier.

Suite de l'étude des anneaux (resp. modules) dont tout idéal (resp. sous-module) projectif est facteur direct.

Les anneaux considérés sont commutatifs avec élément unité. Les modules considérés sont unitaires. Les anneaux et modules ∇ sont ceux définis dans [1]. Un module ∇ trivial est un module qui n'est pas projectif et qui ne contient pas de sous-module propre projectif. On sait qu'un anneau A nœthérien ∇ est semi-local; dans ce cas, on notera $\mathfrak{M}_i$, $1 \leq i \leq n$, les idéaux maximaux de A; on notera a_i un des éléments de A tels que $\mathfrak{M}_i = \mathrm{Ann}\, a_i$. Si A est local ∇, l'idéal maximal sera noté $\mathfrak{M}$; on notera a un des éléments de A tels que $\mathfrak{M} = \mathrm{Ann}\, a$; on sait que $a_i \neq 0$, $a \neq 0$.

Corollaires de la proposition 1 de [1].

Corollaire 1'. — *Soit* A *un anneau nœthérien semi-local; posons* $\mathfrak{r} = \mathfrak{M}_1 \cap \ldots \cap \mathfrak{M}_n$, *les* $\mathfrak{M}_i$ *étant les idéaux maximaux de* A. *Soit* $\hat{A}$ *le complété de* A *pour la topologie* $\mathfrak{r}$*-adique. Alors* $\hat{A}$ *est un anneau de Zariski et* $\hat{A}$ *est* $\nabla \Leftrightarrow$ A *est* ∇.

En effet, $\hat{A} \simeq \prod_{i=1}^{n} \hat{A}_{\mathfrak{M}_i}$, $\hat{A}_{\mathfrak{M}_i}$ étant le complété de $A_{\mathfrak{M}_i}$ pour la topologie $(\mathfrak{M}_i A_{\mathfrak{M}_i})$-adique [[2], chap. III, § 2]. On a alors $\prod_{i=1}^{n} \hat{A}_{\mathfrak{M}_i}$ est $\nabla \Leftrightarrow \hat{A}_{\mathfrak{M}_i}$ est ∇, $\forall i \Leftrightarrow A_{\mathfrak{M}_i}$ est ∇, $\forall i \Leftrightarrow$ A est ∇.

Corollaire 2'. — *Soit* A *un anneau nœthérien* ∇. *Alors* A *est semi-simple* $\Leftrightarrow$ *les* a_i *ne sont pas nilpotents.*

En effet, A absolument plat $\Leftrightarrow A_{\mathfrak{M}_i}$ est un corps, $\forall i$ [[2], chap. II, § 3, ex. 9]. Comme A est nœthérien, absolument plat veut dire semi-simple.

Corollaire 3'. — *Soit* A *un anneau nœthérien; notons* $S^{-1}A$ *son anneau total des fractions. Alors :*

a. $S^{-1}A$ *est un* A*-module fidèlement plat* $\Rightarrow$ A *est* ∇;

b. $S^{-1}A$ *est un* A*-module de type fini* $\Leftrightarrow$ A *est* ∇.

Si A est ∇, $S^{-1}A$ s'identifie alors à A.

a résulte de [[2], chap. II, § 2, ex. 8].

b résulte de [[2], chap. II, § 2, ex. 2].

Proposition 1. — *Tout sous-module d'un module* ∇ *est* ∇.

Dans tous les corollaires, A est un anneau ∇ nœthérien.

Corollaire 1. — *Soit* E *un* A-*module de type fini tel que l'application naturelle* $E \to E^{**}$ *soit injective. Alors* E *est* ∇.

En effet, E est alors sous-module d'un module libre de type fini [([1]), p. 477].

Corollaire 2. — *Soient* E *et* F *deux* A-*modules de type fini,* F *étant projectif. Alors* $\mathrm{Hom}_A(E, F)$ *est* ∇. *En particulier,* E^* *est* ∇.

En effet, il existe un module libre de type fini P tel que $\mathrm{Hom}_A(E, F)$ soit isomorphe à un sous-module de $\mathrm{Hom}_A(P, F)$.

Corollaire 3. — *Soit* E *et* F *deux* A-*modules de type fini. Alors :*

a. $\mathrm{Hom}_A(E, F^*)$ *est* ∇;

b. F *est projectif* $\Rightarrow E^* \otimes F$ *est* ∇;

c. E *ou* F *est projectif* $\Rightarrow E^* \otimes F^*$ *est* ∇.

Théorème 1. — *Soit* A *un anneau local. Soit* $\{\mathfrak{A}_i\}_{1 \leq i \leq m}$ *une famille finie d'idéaux de* A, *tous* $\neq (o)$; $m \geq 2$. *Soit le* A-*module* $E = Ax_1 \oplus \ldots \oplus Ax_m$, *avec* $\mathrm{Ann}\, x_i = \mathfrak{A}_i$. *Alors :*

1° *Si* $\bigcap_{i=1}^{m} \mathfrak{A}_i \neq (o)$, E *est* ∇ *trivial;*

2° *Si* $\bigcap_{i=1}^{m} \mathfrak{A}_i = (o)$, *E n'est pas* ∇.

1° est trivial. Démontrons 2° dans le cas $m = 2$; on a la suite exacte

$$o \to A \xrightarrow{f} Ax_1 \oplus Ax_2 \to A/(\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2) \to o;$$

$f(A)$ est un sous-module libre de E; s'il a un supplémentaire, ce supplémentaire est isomorphe à $A/(\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2)$; notons-le Az; alors $E \neq f(A) \oplus Az$. On achève la démonstration par récurrence sur m.

Corollaire. — *Sur un anneau* A *local, la somme directe de deux* A-*modules* ∇ *triviaux ne peut être* ∇ *que trivialement.*

Lemme 1. — *Soit* E *un module nœthérien* ∇. *Alors* $E = E_1 \oplus E_2$, E_1 *étant* ∇ *trivial,* E_2 *projectif.*

Théorème 2. — *Soit* A *un anneau local nœthérien* ∇, $\mathfrak{M}$ *son idéal maximal,* E_1 *un* A-*module* ∇ *trivial,* E_2 *un* A-*module projectif de rang* m. *Alors* $E = E_1 \oplus E_2$ *est* $\nabla \Leftrightarrow$ *quel que soit* $e_1 \in E_1$, *quelle que soit la famille* $\{\beta_j\}_{j=1}^{m}$ *de* m *éléments de* $\mathfrak{M}$,

$$\mathrm{Ann}\, e_1 \cap \left(\bigcap_{j=1}^{m} \mathrm{Ann}\, \beta_j \right) \neq (o).$$

Si $m = 1$, tous les sous-modules projectifs sont monogènes et chacun d'eux est facteur direct. On achève la démonstration par récurrence sur m.

Corollaire 1. — *a. Soit* A *un anneau local nœthérien* ∇, E_1 *un* A-*module* ∇ *trivial dont l'annulateur contient a;* E_2 *un* A-*module projectif de type fini. Alors* $E_1 \oplus E_2$ *est* ∇.

b. Soit A *un anneau local artinien. Alors la somme directe d'un* A-*module* ∇ *trivial et d'un* A-*module projectif de type fini est* ∇.

Corollaire 2. — *a. Soit* A *un anneau nœthérien* ∇; *soit* E_1 *un* A-*module* ∇ *trivial dont l'annulateur contient* $\sum_{j=1}^{p} A\, a_j$, *les* a_j *étant ceux des* a_i *qui sont nilpotents; soit* E_2 *un projectif de type fini; alors* $E_1 \oplus E_2$ *est* ∇.

b. Soient deux modules $E = E_1 \oplus E_2$, $E' = E'_1 \oplus E'_2$, E *et* E' *étant tous deux du type décrit dans a. Alors* $E \oplus E'$, $E \otimes E'$ *et* $\bigwedge^p E$ (*p entier* > 0) *sont* ∇.

Remarque 1. — La somme directe d'un module projectif de type fini et d'un module ∇ trivial peut ne pas être ∇.

L'anneau $A = k[[x, y]]$ avec $y^2 = xy = 0$, est ∇. Le A-module $(A/Ax) \oplus A$ n'est pas ∇.

Remarque 2. — Un module ∇ de type fini n'est pas nécessairement sous-module d'un projectif de type fini.

Soit l'anneau A de la remarque 1; soit l'idéal $I = Ay + Ax^2$; A/I n'est pas sous-module d'un projectif de type fini; il en est ainsi *a fortiori* de $(A/I) \oplus A$ qui est cependant ∇.

Lemme 2. — *Tout quotient d'un module* ∇ *trivial est un module* ∇ *trivial.*

Lemme 3. — *Soit* A *un anneau local nœthérien* ∇, E *un* A-*module* ∇ *trivial, dont l'annulateur est* $\neq (0)$. *Alors* $\mathrm{Tor}_n^A(E, F)$ *est un* A-*module* ∇ *trivial, quel que soit* $n \geq 0$, *quel que soit le* A-*module* F.

Proposition 2. — *Soit* A *un anneau nœthérien* ∇, E *un* A-*module de type fini. Alors* $\mathrm{Tor}_n^A(E, F)$ *est un* A-*module* ∇ *trivial, quel que soit* $n \geq 2$, *quel que soit le* A-*module* F.

Il suffit de démontrer la proposition dans le cas local. Dans ce cas, on se ramène au cas où E est quotient d'un module libre L par un module ∇ trivial E'. De la suite exacte

$$0 \to E' \to L \to E \to 0,$$

on tire

$$\mathrm{Tor}_{n+1}^A(E, F) \simeq \mathrm{Tor}_n^A(E', F) \qquad \text{pour} \quad n \geq 1.$$

Le lemme 3 établit alors la proposition.

Lemme 4. — *Soit* A *un anneau local nœthérien* ∇, E *un* A-*module tel que* $a\,E = (0)$. *Alors :*

a. $\mathrm{Tor}_1^A(A/Aa, E) \simeq (Aa) \otimes E$;

b. $\mathrm{Ext}_A^1(A/Aa, E) \simeq S_E$, *avec* S_E = *socle de* E.

Le lemme résulte des expressions connues de $\mathrm{Tor}_1^A(A/Aa, E)$ et $\mathrm{Ext}_A^1(A/Aa, E)$. *Cf.*, par exemple, [5].

PROPOSITION 4. — *Soit* A *un anneau nœthérien* Γ; *soit le* A-*module*

$$E = (A/Aa_1) \oplus \ldots \oplus (A/Aa_n),$$

soit F *un* A-*module tel que* Ann $F \supset G = Aa_1 + \ldots + Aa_n$. *Alors*

$$\mathrm{Tor}_1^A(E, F) \simeq G \otimes F.$$

En effet, $(\mathrm{Tor}_1^A(E, F))_{\mathfrak{M}_i} \simeq (G \otimes F)_{\mathfrak{M}_i}$, quel que soit i, $1 \leq i \leq n$. Les deux membres sont nuls pour les $\mathfrak{M}_i$ tels que $a_i \notin \mathfrak{M}_i$. Si A est semi-simple, la proposition est triviale, car les modules F sont nuls.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) BASS, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 95, 1960, p. 466.
(2) BOURBAKI, *Algèbre commutative.*
(3) BOURBAKI, *Algèbre linéaire* (3e édition).
(4) DUTHEIL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3098.
(5) HATTORI, *Nagoya Math. J.*, 1960, p. 147.
(6) ZARISKI et SAMUEL, *Commutative algebra.*

(*Faculté des Sciences de Paris.*

ALGÈBRE. — *Le problème de Landau-Montel pour les combinaisons linéaires, à coefficients constants, de polynomes récurrents.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Envisageons la famille de polynomes $\Pi_n(x)$ satisfaisant à la relation de récurrence

$$\Pi_n(x) - \beta_n x \Pi_{n-1}(x) + \gamma_n \Pi_{n-2}(x) = 0 \qquad (n \geqq 2),$$

avec

$$\Pi_0(x) = 1, \qquad \Pi_1(x) = \beta_1 x,$$

les coefficients β_n et γ_n ne dépendant pas de la variable x.

Soit maintenant le polynome, de degré n,

$$Z_n(x) = \Pi_n(x) + a_1 \Pi_{n-1}(x) + \ldots + a_{n-1}\Pi_1(x) + a_n,$$

dans lequel les coefficients a_k sont des constantes. Dans ce qui suit, nous représenterons ses zéros par $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$.

Supposons que les coefficients a_k, *à l'exception de* a_{n-1}, aient des valeurs invariables, a_{n-1}, pouvant, lui, varier. Comme a_{n-1} n'intervient que dans le coefficient de x dans le développement de $Z_n(x)$, il résulte des travaux de MM. Landau et Montel que $Z_n(x)$ admet un zéro privilégié borné, en module, par une constante absolue relativement à a_{n-1}.

Nous nous proposons de donner une expression de cette borne supérieure.

On sait qu'on peut écrire

$$(-1)^n \begin{vmatrix} \lambda_1 & x & x & \ldots & x \\ x & \lambda_2 & x & \ldots & x \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x & x & x & \ldots & \lambda_n \end{vmatrix} = Z_n(x) - xZ'_n(x) = H_n(x),$$

le déterminant étant de degré n.

Le polynome $H_n(x)$ s'écrit

$$\Pi_n(x) - x\Pi'_n(x) + \sum_{k=1}^{n-1} a_k(\Pi_{n-k}(x) - x\Pi'_{n-k}(x)) + a_n$$

et *il apparaît que le coefficient* a_{n-1} *ne figure pas.*

Or, d'après un théorème de M. Hadamard, le déterminant qui exprime $H_n(x)$ ne peut être nul que pour des valeurs de x satisfaisant à l'une au moins des inégalités

$$|\lambda_i| \leqq (n-1)|x| \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Il apparaît alors que si ζ représente le zéro de plus grand module de $H_n(x)$, *dont la valeur ne dépend pas de* a_{n-1}, on a, au moins, l'une des relations

$$|\lambda_i| \leqq (n-1)|\zeta|.$$

Ainsi le polynome

$$Z_n(x) = \Pi_n(x) + a_1 \Pi_{n-1}(x) + \ldots + a_{n-1}\Pi_1(x) + a_n$$

dans lequel tous les coefficients ont des valeurs invariables à l'exception de a_{n-1}, admet un zéro borné en module par $(n-1)|\zeta|$, *quantité indépendante* de a_{n-1}.

(*) Séance du 20 mai 1963.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques classes de représentations conformes de* E_n. Note (*) de M. **Petru Caraman**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Condition nécessaire et suffisante pour qu'un point de différentiabilité d'une représentation univalente et continue dans un domaine $D \subset E_n$ (E_n, espace euclidien à n dimensions) soit un point d'analyticité. Étude des systèmes d'équations aux dérivées partielles du premier ordre, que vérifient les représentations conformes (proprement dites), les représentations monogènes au sens de Fédoroff et aussi d'autres extensions dans E_n des représentations conformes de $n = 2$.

Relativement aux représentations conformes (proprement dites) [1] — c'est-à-dire aux représentations univalentes et continues qui transforment des sphères infinitésimales en des sphères infinitésimales — nous établissons les théorèmes suivants :

Théorème 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un point de différentiabilité* $x_0\,(x_0^1, \ldots, x_0^n)$ *d'une représentation* $\overline{x} = f(x)$ *univalente et continue au voisinage de* x_0 *et ayant le rang de la matrice fonctionnelle différent de zéro en* x_0 *soit un point d'analyticité est qu'il y ait lieu les relations*

$$\left|\frac{\partial f(x_0)}{\partial s_i}\right| = K(x_0) \qquad \left[i = 1, \ldots, \frac{n(n+1)}{2}\right], \tag{1}$$

où s_i *représente* $n(n+1)/2$ *directions telles que* $n(n+1)/2$ *droites concourantes de directions* s_i *ne soit situées sur un même cône quadratique à* $n-1$ *dimensions.*

Nous rappelons [2], qu'un point x_0 d'une représentation $\overline{x} = f(x)$ s'appelle point d'analyticité de la représentation, si celle-ci est univalente et continue au voisinage de x_0 et transforme des sphères infinitésimales de centre x_0 en des sphères infinitésimales (autrement dit si la représentation est conforme en x_0). Nous précisons aussi que

$$\left|\frac{\partial f(x_0)}{\partial s}\right| = \lim_{|x-x_0|_s \to 0} \frac{|f(x) - f(x_0)|}{|x - x_0|},$$

où $|x - x_0|_s \to 0$ signifie que x tend à x_0 dans la direction s.

Remarque 1. — Ce théorème représente une extension du théorème correspondant, pour le cas $n = 2$, obtenu par Menchoff [3], où celui-ci établit que la relation (1) est suffisante pour qu'une représentation différentiable en un point y soit monogène. Dans l'énoncé de notre théorème, on a été obligé d'y ajouter la condition restrictive supplémentaire concernant le rang de la matrice fonctionnelle — condition qui ne figurait pas dans l'énoncé du théorème de Menchoff — à cause du fait que, même dans le cas $n = 2$, cette condition n'est pas nécessaire pour la monogénéité, mais pourtant elle est nécessaire pour l'analyticité, comme on peut le déduire aussi de l'exemple suivant [2] :

$$u = x\sqrt{x^2 + a^2y^2}, \qquad v = ay\sqrt{x^2 + a^2y^2},$$

car $|df(0)/ds| = 0$ dans toute direction s, et donc $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ est monogène en $z = 0$, ayant la dérivée $f'(0) = 0$, et pourtant l'origine n'est pas un point d'analyticité de la représentation $w = f(z)$, car celle-ci transforme les ellipses $x^2 + a^2 y^2 = \text{Cte}$ en des cercles $u^2 + v^2 = \text{Cte}$ (et non pas des cercles infinitésimaux en des cercles infinitésimaux).

Remarque 2. — Ce théorème est plus général que le théorème 23 de (²), parce qu'on remplace la condition

$$\overline{\lim_{x \to x_0}} \frac{|f(x) - f(x_0)|}{|x - x_0|} = \underline{\lim_{x \to x_0}} \frac{|f(x) - f(x_0)|}{|x - x_0|},$$

ou bien la condition

$$\lim_{x \to x_0} \frac{|f(x) - f(x_0)|}{|x - x_0|} = \mathrm{K}(x_0),$$

où x tend vers x_0 d'une manière tout à fait arbitraire, par la condition moins restrictive (1). Mais en échange, le théorème 1 est plus restrictif que le théorème 23 (²) à cause de l'hypothèse de la différentiabilité de $f(x)$ en x_0.

THÉORÈME 2. — *Les représentations conformes dans un domaine* $\mathrm{D} \subset \mathrm{E}_4$ *sont les solutions d'un système linéaire de* 12 *équations aux dérivées partielles du premier ordre de la forme*

$$\overline{x}_i^p = \alpha_{ik}^{pm} \overline{x}_m^k \qquad (k \text{ fixe}; p \neq k; p, i = 1, 2, 3, 4),$$

où les coefficients α_{ik}^{pm} *vérifient les conditions*

$$\delta'_{pi}(\alpha_{ck}^{pq} \alpha_{bk}^{im} + \alpha_{ck}^{pm} \alpha_{bk}^{iq}) + \delta_c^q \delta_b^m + \delta_c^m \delta_b^q = \delta_{cb} \sqrt{|\mathrm{J}|} \qquad (q, m = 1, 2, 3, 4),$$

où l'on a noté par δ'_{pi} *le symbole de Kronecker* δ_{pi} *assujetti à la condition* $p, i \neq k$, $|\mathrm{J}|$ *représente la valeur absolue du déterminant fonctionnel,* $\overline{x}_i^p = \partial x^p / \partial x^i$ *et à* k *on peut attribuer l'une des valeurs* 1, 2, 3, 4.

Remarque. — Les représentations conformes dans $\mathrm{D} \subset \mathrm{E}_4$ peuvent être localement solutions d'un système de plus de 12 équations linéaires (tout au plus 15), mais ne peuvent être — pas même localement — solutions de moins de 12 équations linéaires.

Dans la Note (¹), nous avons défini les représentations monogènes au sens de Fédoroff dans $\mathrm{D} \subset \mathrm{E}_n$, comme des représentations admettant en toute direction s une dérivée directionnelle

$$\frac{\partial f(x)}{\partial s} = \lim_{|x'-x|_s \to 0} \frac{f(x') - f(x)}{|x' - x|} = p(x)\, e_s + q(x)\, e'_s$$

(e_s le verseur dans la direction s et e'_s est un verseur orthogonal à e_s) où p, q ne dépendent pas de la direction s.

THÉORÈME 3. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une représentation* $x = f(x)$ *soit monogène au sens de Fédoroff en un point* $x_0 \in \mathrm{E}_n$ *est*

qu'elle admette une dérivée directionnelle en toute direction s et que ses composantes vérifient le système

$$(2)\qquad \overline{x}_i^i = p,\qquad \overline{x}_k^i + \overline{x}_i^k = 0\quad (i \neq k;\ i, k = 1, \ldots, n),$$
$$\delta_{mp}\, \overline{x}_i^m \overline{x}_k^p = \delta_{ik} \sqrt[n]{J^2}\qquad (i, k = 1, \ldots, n),$$

qui, dans le cas $n = 4$, *se réduit à*

$$\overline{x}_i^i = p,\qquad \overline{x}_k^i + \overline{x}_i^k = 0\qquad (i \neq k;\ i, k = 1, 2, 3, 4),$$
$$\overline{x}_2^1 = \pm \overline{x}_4^3,\qquad \overline{x}_4^1 = \mp \overline{x}_2^3,\qquad \overline{x}_3^1 = \mp \overline{x}_4^2,$$

Remarque. — Ce dernier système caractérise justement les quaternions réguliers à droite et à gauche, suivant qu'on prend le signe supérieur ou inférieur [Kryloff ([4])], et qui se réduisent à $\overline{x} = Ax + B$, respectivement à $\overline{x} = xA + B$ (A, B des constantes quaternioniques) [Meilison ([5])]. Donc les représentations monogènes au sens de Fédoroff se réduisent à

$$\overline{x}^1 = a^1x^1 - a^2x^2 - a^3x^3 - a^4x^4,$$
$$\overline{x}^2 = a^2x^1 + a^1x^2 \pm a^4x^3 \mp a^3x^4,$$
$$\overline{x}^3 = a^3x^1 \mp a^4x^2 + a^1x^3 \pm a^2x^4,$$
$$\overline{x}^4 = a^4x^1 \pm a^3x^2 \mp a^2x^3 + a^1x^4.$$

Théorème 4. — *Si* $\overline{x} = f(x)$ *est monogène au sens de Fédoroff dans* $D \subset E_n$ *et* $p(x)$ *(qui intervient dans la définition) est une fonction harmonique de toutes les paires de variables, alors*

$$\overline{x}^i = \int p(x)\, dx^i + a_k^i (1 - \delta_k^i)\, x^k\qquad (i = 1, \ldots, n).$$

Considérons la classe des représentations admettant une dérivée directionnelle $\partial f/\partial s$ en toute direction s et vérifiant la relation

$$(3)\qquad \frac{\partial f(x)}{\partial s} e_s = p(x) < \infty\qquad (p \text{ indépendant de } s),$$

ce qui peut s'écrire aussi

$$(3')\qquad \left|\frac{\partial f}{\partial s}\right| = \frac{p}{\cos(s, \overline{s})},$$

où nous avons noté

$$(4)\qquad \frac{\partial f}{\partial s} = \left|\frac{\partial f}{\partial s}\right| e_{\overline{s}}.$$

Géométriquement, ceci exprime que dans toute direction s le module de dilatation $|df/ds|$ est inversement proportionnel au cosinus de l'angle limite formé par le vecteur représentant la croissance de la variable indépendante et celui de la croissance de la fonction, lorsque la première tend à zéro. Pour obtenir les représentations monogènes au sens de Fédoroff, nous devons y ajouter les conditions

$$\left|\frac{\partial f}{\partial s}\right| = \sqrt{p^2 + q^2},\qquad \cos(s, \overline{s}) = \frac{p}{\sqrt{p^2 + q^2}},$$

d'où l'on déduit que les représentations monogènes au sens de Fédoroff se caractérisent par la double propriété géométrique

$$\left|\frac{\partial f}{\partial s}\right| = \mathrm{Cte}, \qquad \cos(s, \bar{s}) = \mathrm{Cte}.$$

Pourtant, lorsque $n = 2$, ces conditions sont équivalentes aux conditions (3) ou (3').

THÉORÈME 5. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une représentation* $\bar{x} = f(x)$ *vérifie en un point* $x_0 \in E_n$ *la relation* (3) *est qu'elle admette une dérivée directionnelle en* x_0 *dans toute direction s et que ses composantes* $\bar{x}^i$ $(i = 1, \ldots, n)$ *vérifient en* x_0 *le système* (2).

Considérons enfin la classe des représentations $\bar{x} = f(x)$, qui admettent une dérivée directionnelle pour tout s et ayant la propriété

$$\frac{\frac{\partial f}{\partial s} e_s}{\left|\frac{\partial f}{\partial s}\right|} = \mathrm{Cte}, \tag{5}$$

qui, en tenant compte de (4), peut s'écrire aussi

$$\cos(s, \bar{s}) = \mathrm{Cte}.$$

Aussi cette classe se réduit, pour $n = 2$, à la classe des représentations conformes.

THÉORÈME 6. — *Toute représentation* $\bar{x} = f(x)$, *admettant une dérivée directionnelle en toute direction s et vérifiant la relation* (5) *dans un domaine* $D \subset E_3$ *se réduit à*

$$\bar{x}^i = p x^i + C^i \qquad (i = 1, 2, 3).$$

Ce théorème représente une généralisation du théorème de Fédoroff [6], car les représentations monogènes au sens de Fédoroff sont un cas particulier des représentations définies par la relation (5).

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) P. CARAMAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3476.

(2) P. CARAMAN, *Ann. Acad. Sc. Fenn.* (sous presse).

(3) D. MENCHOFF, *Les conditions de monogénéité*, Paris, 1936.

(4) Н. М. Крылов, ДАН *С. С. С. Р.*, 55, 1947, p. 787-788.

(5) А. С. Мешлизон, ДАН *С. С. С. Р.*, 59, 1948, p. 431-434.

(6) В. С. Федоров, ДАН *С. С. С. Р.*, 72, 1950, p. 637-639.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions de fonctions pseudo-aléatoires.* Note (*) de M. **Vo-Khac Khoan**, présentée par M. Jean Leray.

Précision d'une classe de fonctions pseudo-aléatoires $\Phi_i(t)$ et d'une classe de fonctions $F(z_i)$ telles que la substitution de $\Phi_i(t)$ dans $F(z_i)$ donne encore des fonctions pseudo-aléatoires.

DÉFINITIONS ET NOTATIONS. — Considérons n polynomes de Weyl [1] $W_i(t)$ dont le terme du plus haut degré est $A_i t^{\nu_i}$. Soient R l'ensemble des r tels que $\nu_r = \nu$ si $r \in R$ et $\nu_j < \nu$ si $j \notin R$ et S l'ensemble des s tels que $\nu_s = \nu - 1$.

On impose aux polynomes $W_i(t)$ les conditions supplémentaires suivantes :

(H_1) Les coefficients A_r sont rationnellement indépendants entre eux, ce qui veut dire : $\forall l_r$ et ρ entiers, on a

$$\sum_{r \in R} l_r A_r = \rho \iff l_r = \rho = 0.$$

(H_2) Chaque A_r est rationnellement indépendant des A_s, ce qui veut dire : $\forall l_r$, l_s et σ entiers, on a

$$\sum_{r \in R} l_r A_r + \sum_{s \in S} l_s A_s = \sigma \Rightarrow l_r = 0.$$

1. CAS DES FONCTIONS COMPLEXES. — Considérons les n fonctions pseudo-aléatoires [1] discontinues suivantes :

$$\varphi_i(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ \exp 2i\pi W_i(\hat{t}) & \text{si } t \geq 0, \end{cases}$$

où les n polynomes $W_i(t)$ vérifient les deux conditions (H), puis les n fonctions pseudo-aléatoires continues, obtenues par convolution [2]

$$\Phi_i(t) = \varphi_i(t) \star K_i(t), \qquad \text{où} \quad K_i(t) \in L^1(0, \infty).$$

D'autre part, considérons l'algèbre des fonctions entières $F(z_i)$ de n variables complexes z_i, avec $F(0) = 0$.

THÉORÈME. — *L'ensemble des fonctions* $F[\Phi_i(t)]$ *obtenues par substitution forme une algèbre de fonctions pseudo-aléatoires.*

Démonstration. — Montrons d'abord que $\mathcal{F}(t) = F[\Phi_i(t)]$ est pseudo-aléatoire. Écrivons le développement en série entière de $F(z_i)$ sous la forme

$$F(z_i) = \sum_{p_i=0}^{\infty} A_{p_1 \ldots p_i \ldots p_n} z_1^{p_1} \ldots z_i^{p_i} \ldots z_n^{p_n}, \qquad \text{avec} \quad A_{0 \ldots 0} = 0.$$

La fonction de corrélation de $\mathcal{F}(t)$ est la moyenne temporelle (²) de

$$\overline{\mathcal{F}}(t)\,\mathcal{F}(t+h)=\sum_{p_i,q_i=0}^{\infty}\overline{\Lambda}_{p_1\ldots p_i\ldots p_n}\Lambda_{q_1\ldots q_i\ldots q_n}\prod_{i=1}^{n}[\overline{\Phi_i(t)}]^{p_i}[\Phi_i(t+h)]^{q_i}$$

Il suffit d'étudier la moyenne de chaque terme de cette série. Or

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T\prod_{i=1}^{n}[\overline{\Phi_i(t)}]^{p_i}[\Phi_i(t+h)]^{q_i}\,dt=\int_0^{\infty}\cdots\int\prod_{i=0}^{n}\prod_{p=1}^{p_i}\prod_{q=1}^{q_i}K_i(\alpha_i^p)K_i(\alpha_i^q)\,\mathfrak{Z}(h)\,d\alpha_i^p\,d\beta_i^q$$

avec

$$\begin{aligned}\mathfrak{Z}(h)&=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T\prod_{i=0}^{n}\prod_{p=1}^{p_i}\prod_{q=1}^{q_i}\overline{\varphi}_i(t-\alpha_i^p)\varphi(t+h-\beta_i^q)\,dt\\&=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T\exp 2i\pi\sum_{i=1}^{n}\left\{\sum_{q=1}^{q_i}W_i\left(\widehat{t+h-\beta_i^q}\right)-\sum_{p=1}^{p_i}W_i\left(\widehat{t-\alpha_i^p}\right)\right\}\\&=\int_0^1\lim_{N\to 0}\frac{1}{N}\sum_{m=0}^{N-1}\exp 2i\pi\,Q(m;\xi,h)\,d\xi,\end{aligned}$$

où

$$Q(m;\xi,h)=\sum_{i=1}^{n}\left\{\sum_{q=1}^{q_i}W_i\left(\widehat{\xi+h-\beta_i^q+m}\right)-\sum_{p=1}^{p_i}W_i\left(\widehat{\xi-\alpha_i^p+m}\right)\right\}.$$

Il suffit dès lors de montrer que $Q(m)$ est un polynome de Weyl pour h suffisamment grand. En effet :

(i) S'il existe des $i\in R$ tels que $q_i\neq p_i$, alors $Q(m)$ est un polynome de Weyl dont le terme de degré ν a pour coefficient $\sum_{i\in R}A_i(q_i-p_i)$ non nul et irrationnel, d'après la condition (H_1).

(ii) Si $\forall i\in R$, $q_i=p_i$, alors $Q(m)$ est un polynome de Weyl de degré $\nu-1$, car le terme en $m^{\nu-1}$ a pour coefficient

$$\nu\sum_{i\in R}A_i\sum_{k=1}^{q_i}\left[\left(\widehat{\xi-\beta_i^k+h}\right)-\left(\widehat{\xi-\alpha_i^k}\right)\right]+\sum_{i\in S}A_i(q_i-p_i).$$

Quand h est suffisamment grand, la quantité

$$\sum_{k=1}^{q_i}\left(\widehat{\xi-\beta_i^k+h}-\widehat{\xi-\alpha_i^k}\right)$$

est positive; par suite, d'après la condition (H_2), ce coefficient de $m^{\nu-1}$ ne s'annule pas et est irrationnel.

Par le même procédé, on démontre que la somme et le produit de plusieurs fonctions $F[\Phi_i(t)]$ sont pseudo-aléatoires.

2. Cas des fonctions réelles. — Les conditions du paragraphe 1 subissent les modifications suivantes :

a. $\varphi_i(t)=\cos 2\pi W_i(\hat{t})$;

b. on considère l'espace vectoriel des fonctions entières *impaires* $F(x_i)$ des variables réelles x_i, avec $F(0) = 0$.

THÉORÈME. — *L'ensemble des fonctions* $F[\Phi_i(t)]$ *forme un espace vectoriel de fonctions pseudo-aléatoires réelles.*

La démonstration se fait comme dans le cas des fonctions à valeurs complexes. La seule modification est l'utilisation de la formule suivante :

$$\cos\theta_1 \cos\theta_2 \ldots \cos\theta_n = \frac{1}{2^n} \sum_{\varepsilon_i = \pm 1} \cos(\varepsilon_1 \theta_1 + \ldots + \varepsilon_i \theta_i + \ldots + \varepsilon_n \theta_n).$$

Tout revient à démontrer que

$$Q(m) = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \sum_{q=1}^{q_i} \varepsilon_i'^q W_i(\overline{\xi + h - \beta q + m}) + \sum_{p=1}^{p_i} \varepsilon_i^p W_i(\widehat{\xi - \alpha_i^p} + m) \right\}$$

est un polynome de Weyl pour h assez grand. En effet :

(i) S'il existe des $i \in R$ tels que

$$\sum_{p=1}^{p_i} \varepsilon_i^p + \sum_{q=1}^{q_i} \varepsilon_i'^q \neq 0,$$

alors $Q(m)$ est un polynome de Weyl de degré ν d'après la condition (H_1);

(ii) Si $\forall i \in R$, on a

$$\sum_{p=1}^{p_i} \varepsilon_i^p + \sum_{q=1}^{q_i} \varepsilon_i'^q = 0,$$

alors $Q(m)$ est un polynome de Weyl de degré $\nu - 1$, car le terme en $m^{\nu-1}$ a pour coefficient

$$\nu \sum_{i \in R} A_i \left\{ \sum_{q=1}^{q_i} \varepsilon_i'^k (\overline{\xi - \beta q + h}) + \sum_{p=1}^{p_i} \varepsilon_i^k (\widehat{\xi - \alpha_i^p}) \right\} + \sum_{i \in S} A_i \left\{ \sum_{p=1}^{p_i} \varepsilon_i^p + \sum_{q=1}^{q_i} \varepsilon_i'^q \right\}.$$

Comme p_i est impair, pour h suffisamment grand, ce coefficient est non-nul et irrationnel d'après la condition (H_2).

QUELQUES OBSERVATIONS FINALES :

1° Soit $f(t)$ une fonction presque périodique continue au sens de Bohr :

$$f(t) = \sum_k c_k \exp i\Omega_k t \quad \text{dans le cas complexe, } \{c_k\} \in l^1;$$

$$f(t) = \sum_k c_k \cos \Omega_k t \quad \text{dans le cas réel, } \{c_k\} \in l^1.$$

Par une preuve analogue à celle donnée précédemment, on montre que les fonctions complexes $F[\Phi_i(t)] f(t)$ forment une algèbre de fonctions pseudo-aléatoires, que les fonctions réelles $F[\Phi_i(t)] f(t)$ forment un espace vectoriel de fonctions pseudo-aléatoires.

2° Nous avons supposé que F (z_i) est entière. En fait, il suffit que son développement en série entière possède un rayon de convergence R assez grand :

$$R > \sup_i \| K_i(t) \|_{L_1}.$$

3° Dans le cas des fonctions réelles, on ne peut rien dire de général sur la nature de F $[\Phi_i(t)]$ si F (x_i) n'est pas impaire. Par exemple, on ne sait pas la nature de la fonction $[\Phi(t)]^2$, avec

$$\Phi(t) = \varphi(t) \star K(t), \qquad \text{où} \quad \varphi(t) = \cos 2\pi W(\hat{t}).$$

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) J. Bass, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 1-64.

(2) J. Bass, *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. 153, 1962.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Transience et récurrence de certaines marches aléatoires non stationnaires.* Note (*) de MM. **Jean Bretagnolle** et **Didier Dacunha-Castelle**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Y_k est une suite de variables aléatoires indépendantes, équidistribuées symétriques ayant un moment du second ordre. Étudiant les sommes $S_n = \sum_{k=1}^{n} a_k Y_k$, où a_k est une suite de nombres croissant vers l'infini, on sépare les cas récurrents et transients pour la promenade S_n. Les cas laplacien et de Bernouilli sont étudiés plus particulièrement ensuite.

Si l'on considère les sommes $S_n = \sum_{k=1}^{n} Y_k$, où les Y_k sont des variables aléatoires, indépendantes, équidistribuées, intégrables et d'espérance nulle, de fonction de répartition F, si de plus $\overline{\bigcup_n \text{support } F^{*n}} = \mathbf{R}$, alors on a le résultat classique suivant : $\limsup_n \{ S_n \in I \} = \Omega$, ceci quel que soit l'intervalle I ouvert non vide.

a_k étant une suite de nombres positifs tendant vers l'infini, et étudiant $S_n = \sum_{1=k}^{k} a_k Y_k$, la question peut se poser de savoir à partir de quel ordre de croissance des a_k on a $\limsup \{ S_n \in I \} = \emptyset$, cette égalité ayant lieu p. s. Les résultats les plus simples sont obtenus par des Y_k symétriques, de carré sommable et peuvent s'exprimer ainsi :

Théorème 1. — *Soient $Y_1, \ldots, Y_k, \ldots$ indépendantes équidistribuées, de carré intégrables, symétriques. Soit $\varphi_Y(t)$ leur fonction caractéristique, supposée vérifier les hypothèses suivantes :*

a. $|\varphi_Y(t)| \neq 1$ *pour* $t \neq 0$;

b. $\varphi_Y(t)$ *n'a pas* 1 *comme valeur d'accumulation quand* $t \to \infty$.

Alors étant donnée une suite a_k, telle que si l'on pose $\sigma_k = \left(\sum_{1}^{k} a_i^2\right)^{1/2}$ les suites $\sum_k = \sigma_{k+1} - \sigma_k$, $A_k = a_{k+1} - a_k$ soient monotones, si

$$\sum_{1=k}^{\infty} \frac{1}{\sigma_k} = \infty, \quad \text{on a} \quad \limsup_n \left\{ \left(S_n = \sum_{k=1}^{n} a_k Y_k \right) \in I \right\} = \Omega \quad p.\ s. \forall I,$$

$$\sum_{1=k}^{\infty} \frac{1}{\sigma_k} < \infty, \quad \text{on a} \quad \limsup_n \left\{ \left(S_n = \sum_{k=1}^{n} a_k Y_k \right) \in I \right\} = \emptyset \quad p.\ s. \forall I,$$

I *étant un intervalle ouvert.*

THÉORÈME 2. — *Soient* $Y_1, \ldots, Y_k, \ldots$ *indépendantes, équidistribuées, symétriques, de carré intégrable, ne prenant que des valeurs entières (le p. g. c. d. des valeurs non nulles étant* 1*), alors*

A. *si* $a_k = k^\alpha$, α *non entier, on a :*

si $\alpha < 1/2$ $\limsup (S_n \in I) = \Omega$ *p. s.* $\forall I$ *intervalle ouvert;*

si $\alpha > 1/2$ $\limsup (S_n \in I) = \emptyset$ *p. s.* $\forall I$ *intervalle ouvert.*

B. *si* $a_k = [k^\alpha]$ ([ ] : partie entière), *les mêmes résultats demeurent valables en remplaçant* I *par* l *entier.*

Remarques. — 1° Les conditions a et b du théorème 1 sont remplies dès que la composante absolument continue de la loi de Y n'est pas nulle (en particulier).

2° Les suites du type $a_n = n^{\alpha_0} \log^{\alpha_1} n \log_2^{\alpha_2} n, \ldots$ vérifient les hypothèses du théorème 1.

3° Les restrictions $a_k = k^\alpha$ (resp. $[k^\alpha]$) du théorème 2 tiennent à des conditions de support de la promenade S_n.

La démonstration est basée sur les lemmes suivants ($\sigma^2(X) = \mathrm{var}(X)$) :

LEMME 1.I. — *Sous les hypothèses du théorème* 1, *on a*

$$P(-a+u \leqq S_n \leqq a+u) = 2a(2\pi)^{-\frac{1}{2}}(\sigma(S_n))^{-1}(1+\varepsilon(n^{-1}),$$
$$P(-a+u \leqq S_i \leqq a+u,\ -a+u \leqq S_j \leqq a+u)$$
$$= 4a^2(2\pi)^{-1}(\sigma(S_i)\sigma(S_j - S_i))^{-1}(1+\varepsilon(i^{-1}))(1+\varepsilon(j-1)^{-1})$$

la deuxième égalité ayant lieu pour $\sum_{n=1}^{\infty}(\sigma_n)^{-1} = \infty$. ε, ε' *sont des fonctions tendant vers zéro avec leur argument.*

LEMME 1.II. — *a. Si la répartition de* Y_k *n'est pas concentrée sur les points* $(2l+1)$, l *entier, on a*

$$P(S_n = l) = 2(2\pi)^{-\frac{1}{2}}(\sigma(S_n))^{-1}(1+\varepsilon(n^{-1})),$$
$$P(S_i = l_1 S_j = l) = 4(2\pi)^{-1}(\sigma(S_i)\sigma(S_j - S_i))^{-1}(1+\varepsilon(i^{-1}))(1+\varepsilon(j-i)^{-1}).$$

b. Si la répartition est concentrée aux points $2l+1$, *si* Λ_{ij} *est le nombre de* a_k *impairs par* $i < k \geqq j$, *alors*

$$P(S_n = l) = 4(2\pi)^{-1}(\sigma(S_n))^{-1}(1+\varepsilon(n^{-1}))$$

si Λ_{0n} *et* l *ont même parité;* $P(S_n = l) = 0$ *sinon.*

Les trois lemmes se démontrent en utilisant la fonction caractéristique de la somme des variables $a_k Y_k$ et un noyau d'inversion autre que le noyau usuel.

LEMME 2. — *Soit* N_n *une suite croissante de variables aléatoires telles que* $E(N_n) \to \infty$.

$$\textit{Si}\quad \sigma^2(N_n)(E(N_n))^{-2} \to 0, \qquad \textit{alors}\quad N_n \to \infty \quad \textit{p. s.} \quad (n \to \infty).$$

LEMME 3. — *Soit une suite d'événements* $\{B_i\}$, $i = (1, \ldots, n_1, \ldots)$ *tels que*

$$P(B_i) = (\sigma_i)^{-1}, \qquad P(B_i B_j) = (\sigma_i)^{-1}(\sigma_j^2 - \sigma_i^2)^{-\frac{1}{2}} \qquad \textit{pour } j > i,$$

$$\sum_{i=1}(\sigma_i)^{-1} = \infty, \qquad \sigma_{i+1} - \sigma_i = \psi(i),$$

fonction non décroissante, alors on a

$$\limsup_i B_i = \Omega \quad p.\ s.$$

COROLLAIRES. — I. *En prenant pour les* Y_k *des variables gaussiennes, on obtient les résultats suivants sur le processus brownien* $\xi(t)$.

Soit t_n une suite d'instants tels que $t_n = \psi^2(n)$, la fonction $\psi^2(t)$ étant croissante, $(\psi^2(t))''$ étant de signe constant. Alors si $\sum_n (\psi(n))^{-1} = \infty$,

$$\limsup_n (\xi(t_n) \in I) = \Omega \quad \text{p. s.}$$

quel que soit I intervalle ouvert,

$$\sum_n (\psi(n))^{-1} < \infty, \qquad \limsup_n (\xi(t_n) \in I) = \emptyset \quad \text{p. s.}$$

Considérant le mouvement brownien $s(\xi(1/s))$, on obtient les résultats suivants au voisinage de $t = 0$, $\forall M > 0$, on a

$$|\xi(t_n)| < M\,|t_n| \quad \text{p. s. une infinité de fois} \qquad \text{si} \quad \sum_n (\psi(n))^{-1} = \infty$$

ou

$$\xi(t_n) < M\,|t_n| \quad \text{p. s. un nombre fini de fois} \qquad \text{si} \quad \sum_n (\psi(n))^{-1} < \infty$$

si $t_n = (\psi^2(n))^{-1}$.

II. *Si les* Y_k *sont des variables de Bernouilli, les équivalents calculés dans le lemme* 1 *donnent les résultats suivants : soit* M_n *le nombre de partitions de* $(1, \ldots, n)$ *en deux parties* A *et* B *telles que*

$$\sum_{k \in A} a_k = \sum_{j \in B} a_j \qquad \text{si} \quad a_k = [k^\alpha],$$

on a

$$M_n \sim 2^{n+1}(2\pi)^{-\frac{1}{2}} \left[\sum_{k=1}^{n} [k^\alpha]^2\right]^{-\frac{1}{2}}$$

si le nombre de a_k *impair est pair;* $M_n = 0$ *sinon. D'autre part, le nombre* $M_n(\varepsilon)$ *de réaliser une partition* A, B *telle que*

$$\left|\sum_{k \in A} a_k - \sum_{j \in B} a_j\right| < \varepsilon \qquad \textit{pour} \quad a_k = k^\alpha \qquad (\alpha \text{ non entier})$$

vérifie

$$M_n \sim 2^n \varepsilon (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \left[\sum_{1}^{n} k^{2\alpha} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

III. *Les méthodes employées s'appliquent au cas où* Y_k *suit une loi stable symétrique. La coupure entre les cas récurrent et transient dépend de l'exposant de la loi. C'est, par exemple,* $\sum 1/s_k < \infty$, $s_k = \sum_{l=1}^{k} a_k$ *pour une loi de Cauchy. Pour les processus stables, on a des propriétés analogues à celles du mouvement brownien.*

(*) Séance du 13 mai 1963.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la théorie non linéaire des ondes longues.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Germain**, présentée par M. Henri Villat.

Les équations définissant le champ des vitesses $u(\psi, x)$, $v(\psi, x)$ d'un écoulement permanent, plan, irrotationnel sur fond horizontal, avec surface libre, d'un liquide pesant s'écrivent [*cf.* ([1]) et ([2])]

$$(\mathrm{I})\quad \begin{cases} u\dfrac{\partial v}{\partial\psi} - v\dfrac{\partial u}{\partial\psi} + \dfrac{\partial u}{\partial x} = 0 \\ u\dfrac{\partial u}{\partial\psi} + v\dfrac{\partial v}{\partial\psi} - \dfrac{\partial v}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad \text{pour } 0 \leqq \psi \leqq \psi_1 \text{ et } -\infty \leqq x \leqq +\infty;$$

$$\begin{cases} v^{**} = 0, \\ u^*\dfrac{du^*}{dx} + v^*\dfrac{dv^*}{dx} + g\dfrac{v^*}{u^*} = 0, \\ v^*(0) = 0, \end{cases}$$

où l'astérisque désigne la restriction à la surface libre $\psi = 0$ et le double astérisque la restriction au fond horizontal $\psi = \psi_1$. $\psi(x, y)$ est la fonction de courant; Oy est orienté suivant la verticale ascendante.

Nous nous proposons d'étudier les solutions de (I) du type

$$u = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(\psi, \theta)\,\varepsilon^n, \qquad v = \sum_{n=0}^{\infty} v_n(\psi, \theta)\,\varepsilon^n,$$

où ε est un paramètre petit, dont la nature sera précisée ultérieurement et tel que $\theta = \varepsilon x$.

(I) devient alors

$$(\mathrm{II})\quad \begin{cases} u\dfrac{\partial v}{\partial\psi} - v\dfrac{\partial u}{\partial\psi} + \varepsilon\dfrac{\partial u}{\partial\theta} = 0, \\ u\dfrac{\partial u}{\partial\psi} + v\dfrac{\partial v}{\partial\psi} - \varepsilon\dfrac{\partial v}{\partial\theta} = 0, \\ \varepsilon\left(u^*\dfrac{du^*}{d\theta} + v^*\dfrac{dv^*}{d\theta}\right) + g\dfrac{v^*}{u^*} = 0, \\ v^{**} = 0, \\ v^*(0) = 0, \end{cases}$$

d'où l'on tire par identification en ε, les systèmes vérifiés par les approximations successives u_n et v_n.

(II) admet comme solution un écoulement uniforme, que nous écartons. On montre que nécessairement

$$u_0 = -\sqrt{g\psi_1}; \qquad u_1 = v_0 = v_1 = v_2 = 0, \qquad \text{puis } u_2 = u_2(\theta);$$

u_2 est indépendant de ψ. Deux cas sont alors à distinguer, suivant que

$$\frac{du_2}{d\theta} \neq 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{du_2}{d\theta} = 0.$$

Poursuivant les calculs des approximations dans l'hypothèse $u_2(\theta) = \text{Cte}$, on retrouve les premières approximations des houles dites courtes; l'étude de ce cas sera reprise ultérieurement.

Si $du_2/d\theta \neq 0$, on retrouve les approximations des houles dites longues [*cf.* ([3]), ([4])].

Ainsi donc, les deux types d'ondes ci-dessus apparaissent comme deux branches de solution d'un même système aux dérivées partielles; la question de savoir si l'une de ces solutions s'obtient comme prolongement analytique de l'autre n'est pas tranchée.

Dans la suite, nous étudierons le cas $du_2/d\theta \neq 0$. On trouve la seule solution

$$(1)\qquad u_2 = a\left[1 - \frac{3k^2}{1+k^2}\operatorname{sn}^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{-9u_0 a}{\psi_1^2(1+k^2)}}\,\theta,\ k^2\right)\right],$$

a et k^2 étant des constantes d'intégration telles que $a < 0$ et $0 < k^2 \leqq 1$. Si $0 < k^2 < 1$, la solution est périodique. Le paramètre a n'est pas essentiel et l'on peut, sans restreindre la généralité de la solution, supposer qu'il est une fonction analytique de ε, de la forme

$$(2)\qquad a = -1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varepsilon^n,$$

(1) s'écrit alors

$$(3)\qquad u_2 = -\left[1 - \frac{3k^2}{1+k^2}\operatorname{sn}^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{9u_0}{\psi_1^2(1+k^2)}}\,\theta,\ k^2\right)\right]$$

et se réduit pour $k^2 = 1$ à la deuxième approximation de l'onde solitaire de ([4]).

Ainsi donc, au deuxième ordre, il y a continuité, au sens précédent, entre les houles longues et l'onde solitaire. En ([3]), on pose $\varepsilon = 1/\lambda$, λ étant la période en x. Avec ce choix de ε, $\lambda \to \infty$, $k^2 \to 1$ entraîne $\varepsilon \to 0$; le passage à la limite ci-dessus est impossible.

Guidé par ce qui précède et par l'étude de ([3]) nous avons construit les approximations d'ordre $n > 2$ de manière à retrouver pour $k^2 \to 1$, l'onde solitaire.

La solution peut être ramenée à une forme canonique possédant les propriétés suivantes :

1° Si u_n et v_n sont bornés pour $-\infty \leqq x \leqq +\infty$, la seule solution est périodique de période

$$\Theta = 4\,K(k)\sqrt{\frac{\psi_1^2(1+k^2)}{9u_0}},$$

où $K(k)$ est l'intégrale elliptique complète de 1re espèce.

Cette période peut être infinie.

2° $\qquad u_{2n+1}(\psi,\theta) \equiv 0; \qquad v_{2n}(\psi,\theta) \equiv 0;$

3° $\qquad u_{2n}(\psi,\theta) = u_{2n}(\psi,-\theta); \qquad v_{2n+1}(\psi,-\theta) = -v_{2n+1}(\psi,-\theta);$

c'est l'extension aux houles longues d'une propriété signalée en [2] : si une ligne de courant, distincte de $\psi = \psi_1$, admet en un point une tangente horizontale, la verticale de ce point est un axe de symétrie du champ des vitesses [propriété postulée *a priori* en [3] et [4]].

4° On a

$$u_{2n}(\psi, \theta) = u_{1,2n}(\psi, \theta) + u_{2n}^{**}(\theta),$$

où $u_{1,2n}(\psi, \theta)$ est déterminé sans ambiguïté en fonction des $u_{2i}(\psi, \theta)$ $(i < n)$, alors que $u_{2n}^{**}(\theta)$ est solution de

$$-\frac{\psi_1^2}{3u_0}\frac{d^3 u_{2n}^{**}(\theta)}{d\theta^3} + 3u_2\frac{du_{2n}^{**}(\theta)}{d\theta} + 3u_{2n}^{**}(\theta)\frac{du_2}{d\theta} = \mathfrak{U}_{2n}(\theta),$$

avec

$$\left(\frac{du_{2n}^{**}(\theta)}{d\theta}\right)_{\theta=0} = 0,$$

où $\mathfrak{U}_{2n}(\theta)$ est donné en fonction des $u_{2i}^{**}(\theta)$. Les $v_{2n+1}(\psi, \theta)$ sont alors déterminés sans ambiguïté en fonction des u_{2i} et de u_{2n}.

5° $u_{2n}(\psi, \theta)$ est un polynome pair en $(\psi - \psi_1)$ de degré $2n - 2$, les coefficients de ce polynome étant eux-mêmes des polynomes en $u_2(\theta)$, de degré n. $v_{2n+1}(\psi, \theta)$ est un polynome impair en $(\psi - \psi_1)$, de degré $2n - 1$, les coefficients de ce polynome s'obtenant comme produits de $du_2/d\theta$ par des polynomes de degré $n - 1$ en $u_2(\theta)$.

6° On obtient l'onde solitaire en faisant $k^2 = 1$ dans les développements ci-dessus.

Ainsi, le problème formel des houles longues peut être résolu explicitement par approximations successives. Les calculs sont laborieux; nous n'avons explicité jusqu'ici que l'approximation $n = 2$,

$$u_4 = -\frac{1}{30u_0}\left[25u_2^2(\theta) - 57\frac{1 - k^2 + k^4}{(1 + k^2)^2}\right] - \frac{3}{4u_0}\left[3u_2^2(\theta) - 19\frac{1 - k^2 + k^4}{(1 + k^2)^2}\right]\frac{(\psi - \psi_1)^2}{\psi_1^2},$$

$$v_5 = \frac{u_2(\theta)}{u_0^2}\frac{du_2(\theta)}{d\theta}(\psi - \psi_1)\left[\frac{8}{3} + \frac{3}{2}\frac{(\psi - \psi_1)^2}{\psi_1^2}\right],$$

ce qui, à notre connaissance, constitue un résultat nouveau. On déduit l'approximation correspondante de l'onde solitaire en prenant $k^2 = 1$. La solution ci-dessus est formelle; la convergence des séries utilisées reste à établir.

(*) Séance du 20 mai 1963.

[1] Mme DUBREIL-JACOTIN, *J. Math. pures et appl.*, 13, 1934, p. 217-291.

[2] GOUYON, *Contribution à la théorie des houles* (*Thèse, Ann. Fasc. Sc. Toulouse*, 1958).

[3] LITTMAN, *Comm. pure and appl. math.*, 10, 1957, p. 241-269.

[4] FRIEDRICHS-HYERS, *Comm. pure and appl. math.*, 7, 1954, p. 517-550.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur la méthode directe de Ljapunov pour une équation aux différences finies.* Note (*) de MM. **Adam Bukowy**, **Pierre Vidal** et **Stefan Wegrzyn**, transmise par M. Charles Camichel.

Extension de la méthode directe de Ljapunov à une équation aux différences finies. Cette démonstration élargit la méthode de Ljapunov en vue de son application aux systèmes échantillonnés [(1), (2)].

1. *Extension de la méthode directe de Ljapunov.* — Soit l'équation non linéaire du $m^{\text{ième}}$ ordre, aux différences finies :

$$f(x_n, x_{n+1}, \ldots, x_{n+m}) = 0, \tag{1}$$

$x_n, \ldots, x_{n+m}$ sont des « fonctions escaliers » écrites en abrégé.

Les conditions initiales $x_1, \ldots, x_m$ sont des données et le point d'équilibre se trouve à l'origine :

$$x_{n+m} = \ldots = x_n = 0.$$

S'il est possible de trouver une « fonction escalier » $V(x_{n+m}, \ldots, x_n)$ remplissant les conditions :

a. La fonction $V(x_{n+m}, \ldots, x_n)$ est partout positive sauf à l'origine où elle s'annule.

b. La différence finie $\Delta V(x_{n+m}, \ldots, x_n)$ est négative, (à l'origine elle est nulle). La solution x_n de l'équation (1) est stable au sens asymptotique, c'est-à-dire

$$\lim_{n \to \infty} x_n = 0.$$

2. *Démonstration.* — La fonction $V(x_{n+m}, \ldots, x_n)$ représente une série de la seule variable n, que nous notons $V(n)$.

D'après l'hypothèse *b* cette série est décroissante, monotone, positive. Elle doit donc admettre une limite. Démontrons que cette limite ne peut être que zéro.

Supposons la limite égale à la grandeur positive, non nulle $\mathcal{L}$. ε est une quantité positive, différente de zéro, telle que l'inégalité

$$|V(n) - \mathcal{L}| < \varepsilon \tag{2}$$

soit satisfaite pour tout $n > N$.

Cette inégalité peut s'écrire :

$$\mathcal{L} - \varepsilon < V(n) < \mathcal{L} + \varepsilon. \tag{3}$$

Appelons η une quantité positive, petite mais non nulle. D'après l'hypothèse *b*, nous avons

$$\Delta V(n) < -\eta < 0. \tag{4}$$

Prenons la somme des deux termes de l'inégalité (4) :

$$V(N+k) = V(N) + \sum_{N}^{N+k} \Delta V(n) < V(N) - \sum_{N}^{N+k} \eta = V(N) - k\eta,$$

d'où

$$0 < V(N+k) < V(N) - k\eta.$$

D'après l'inégalité (3), pour toute valeur k :

$$0 < \mathcal{L} - \varepsilon < V(N+k) < V(N) - k\eta < \mathcal{L} + \varepsilon.$$

Il est donc évident que si k tend vers l'infini cette inégalité ne peut être satisfaite. Une limite $\mathcal{L}$ non nulle ne peut exister.

La seule limite possible est donc :

$$\lim_{n \to \infty} V(n) = 0.$$

Selon l'hypothèse a, V (n) ne peut être égal à zéro qu'à l'origine où toutes les variables sont nulles, et l'on a

$$\lim_{n \to \infty} x_n = 0.$$

Le système sera alors asymptotiquement stable.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) P. Vidal et St. Wegrzyn, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1672.

(2) P. Vidal et St. Wegrzyn, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2781.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse,
2, rue Camichel, Toulouse*
et *Chaire de Théorie de Régulation
de l'École Polytechnique de Silésie,
Gliwice, ul Katowicka*, 10, *Pologne.*)

ASTRONOMIE. — *Nouvelle mesure de la magnitude apparente du Soleil et de la pleine Lune.* Note (*) de M. **Louis Gallouët**, présentée par M. André Lallemand.

Détermination de la magnitude apparente du Soleil et de la Lune dans le système international U. B. V. à l'aide d'un système optique de conception nouvelle. Les valeurs de haute précision obtenues à partir de mesures en haute altitude sont, en magnitudes visuelles V et indices de couleur :

$$V_{\odot} = -26{,}70 \pm 0{,}01, \qquad (B-V)_{\odot} = +0{,}68, \qquad (U-B)_{\odot} = +0{,}15.$$
$$V_{☾} = -12{,}75 \pm 0{,}01, \qquad (B-V)_{☾} = +0{,}94,$$

La magnitude apparente du Soleil est une constante fondamentale. Sa connaissance permet de calculer la magnitude absolue de cet astre et de le classer parmi les autres étoiles.

De nombreux travaux ont déjà été consacrés, par divers auteurs, à ce sujet. Malheureusement, l'éclat du Soleil est si grand par rapport aux étoiles brillantes (plus de 10^{10} fois celui de Sirius) que la comparaison directe est impossible. Pour atténuer le flux solaire, les astronomes usent de diaphragmes, de filtres ou d'écrans diffusants.

La valeur de la magnitude solaire tirée des différents travaux est assez imprécise (diversité des domaines spectraux isolés, erreurs systématiques introduites par les procédés d'affaiblissement). J'ai donc repris la détermination de cette constante à l'aide des moyens techniques les plus modernes : multiplicateur d'électrons de Lallemand, aluminure des miroirs très homogène, sources-étalon luminescentes à strontium 90. Pour l'affaiblissement du flux solaire, j'ai construit un instrument optique fondé sur le principe suivant :

Une lunette astronomique réglée pour la visée à l'infini, est employée normalement pour la mesure d'éclat des étoiles. Pour mesurer le flux solaire, on la retourne : le flux lumineux pénètre alors par l'oculaire. Si l'on isole, dans le large faisceau sortant par l'objectif, une surface égale à celle du cercle oculaire, on introduit entre les deux emplois une constante instrumentale égale à la valeur du grossissement élevée à la puissance 4.

La réalisation a été faite à l'aide de miroirs sur le principe du télescope de Cassegrain oblique. L'homogénéité des faisceaux a été étudiée et la constante déterminée expérimentalement a la valeur de 12,610 magnitudes correspondant à un rapport de flux d'environ 10^5. Ce système a de nombreux avantages : un appareil unique est employé pour toutes les observations, aussi bien solaires que stellaires. La mesure a été effectuée photoélectriquement dans le système international U. B. V. de Johnson-Morgan [1], choisi en raison des possibilités de réalisation physique du photomètre et aussi des séquences d'étoiles brillantes déjà mesurées avec précision dans ce système. Les observations ont été réalisées au cours

de trois séjours, en 1961 et 1962, à la Station de recherches de haute altitude du Jungfraujoch (Suisse). Le soleil affaibli a été comparé, le jour, dans les trois couleurs, au flux de deux étalons luminescents à strontium 90.

La nuit, les étoiles, reçues dans la position amplificatrice de l'instrument, sont comparées aux mêmes flux-étalon. Les magnitudes obtenues sont ramenées « hors de l'atmosphère » à l'aide des droites de Bouguer obtenues pendant les observations.

Les résultats sont les suivants :

Magnitude apparente visuelle solaire :

$$V_{\odot} = -26,70 \pm 0,01;$$

Indice de couleur :

$$(B-V)_{\odot} = +0,68, \qquad (U-B)_{\odot} = +0,15;$$

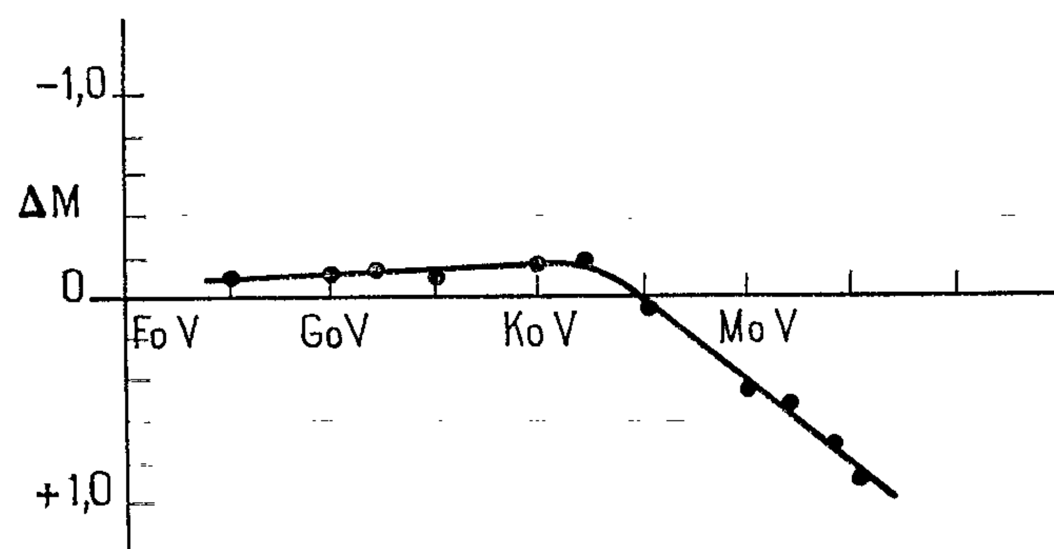
Magnitude apparente visuelle de la pleine Lune :

$$V_{☾} = -12,75 \pm 0,01, \qquad (B-V)_{☾} = +0,94.$$

La magnitude absolue visuelle du Soleil calculée à partir de ces valeurs est

$$MV_{\odot} = +4,87.$$

Ces résultats sont très voisins d'une détermination récente de Stebbins et Kron (1957) (²) qui trouvent $V_{\odot} = -26,73 \pm 0,03$, mais diffèrent notablement de la valeur pondérée obtenue par Kuiper en 1961 (— 26,81). Les nouveaux résultats obtenus ont pour conséquence une augmentation de la puissance rayonnée et de la température effective de chaque étoile par rapport au Soleil. De nouvelles magnitudes bolométriques peuvent être calculées, avec les corrections bolométriques données par Johnson (1962) (³), à partir de la magnitude $MV_{\odot}$ et par rapport au Soleil. La différence de magnitude bolométrique entre une étoile et le Soleil change inégalement suivant le *type spectral*. La correction qu'il faut ajouter pour passer des anciennes valeurs aux nouvelles apparaît dans la figure ci-après.



Correction des anciennes valeurs $(M_{bol_{\star}} - M_{bol_{\odot}})$ en fonction du type spectral.

La courbe montre que des types F 5 à K 0 V, les étoiles ont une luminosité de 8 à 9 % supérieure à ce qui était admis jusqu'à présent :

— aux alentours de K 5 V, la différence avec le Soleil reste la même;

— après K 5 V la différence de magnitude bolométrique avec le Soleil est plus grande. Les températures de couleur sont plus élevées.

Ces nouvelles valeurs permettront de reprendre les calculs de la relation entre magnitude bolométrique et masse où des modifications apparaissent à partir du type K 5 V. Elles interviennent aussi dans les calculs d'*âge* des étoiles.

Enfin le changement de magnitude solaire modifie l'albédo géométrique de toutes les planètes. L'effet obtenu est une légère *augmentation* des albédos [(4), (5)].

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) JOHNSON et MORGAN, *Ap. J.*, 117, 1953, p. 313.

(2) STEBBINS et KRON, *Ap. J.*, 126, 1957, p. 266.

(3) H. JOHNSON, *Ap. J.*, 135, 1962, p. 69.

(4) G. P. KUIPER, *Planets and satellites*, University Chicago Press, 1961.

(5) G. P. KUIPER, *Ap. J.*, 88, 1938, p. 429.

(*Observatoire de Paris.*)

RELATIVITÉ. — *Propagateurs approchés d'ordre* o *et* I *sur la solution de Schwarzschild.* Note (*) de M. **Jean Colleau**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Après calcul de la paramétrix, les formules de Kirchhoff prouvent que, à l'approximation des termes linéaires en a, les propagateurs relatifs aux dalembertiens scalaire et vectoriel sur l'espace-temps extérieur et statique à symétrie sphérique de la Relativité générale, sont portés par le conoïde caractéristique, et ont une forme très proche des propagateurs de Jordan-Pauli, s'il n'y a pas à pénétrer dans la masse centrale.

1. Soit, sur une variété V_4, un opérateur L de la forme

$$L u_S = g^{\lambda\mu} \partial_\lambda \partial_\mu u_S + A_S^{T\lambda} \partial_\lambda u_T + B_S^T u_T$$

hyperbolique normal et autoadjoint, sur les p-tenseurs u_R. Son propagateur $G^{(p)}(\xi, x)$ est la différence [1] des deux noyaux élémentaires $E^{(p)-}(\xi, x)$ et $E^{(p)+}(\xi, x)$, dont les supports sont respectivement, pour chaque ξ, dans $\overline{\mathcal{E}}_\xi^-$ et $\overline{\mathcal{E}}_\xi^+$ ($\mathcal{E}_\xi^\pm$ intérieurs respectifs des nappes $\Gamma_\xi^\pm$ du conoïde caractéristique Γ_ξ de sommet ξ).

Soit Δ le jacobien de la transformation (y^i), $(\lambda, \theta', \theta'')$ [2] sur Γ_ξ. La paramétrix s'obtient sous la forme $\sigma_S^T = |\Delta^{-1} \sin\theta'|^{1/2} \omega_S^T$, où les ω_S^T, égaux en ξ à δ_S^T, vérifient

$$d\omega_S^T = \frac{1}{2} \{ [A_V^{T0}]_\xi + p_i [A_V^{Ti}]_\xi - \delta_V^T (\partial_j [g^{0j}]_\xi + p_i \partial_j [g^{ij}]_\xi) \} \omega_S^V \, d\lambda.$$

Pour l'équation $L u_S = f_S$ (f_S p-tenseur donné à support compact), la confrontation des formules intégrales de Kirchhoff :

$$u_S(\xi) = \frac{1}{4\pi} \iiint_{\Gamma_\xi^\pm} (M_S^T [u_T]_\xi - \sigma_S^T [f_T]_\xi) \Delta \, d\lambda \, d\theta' \, d\theta'',$$

où

$$M_S^T = \partial_i \partial_j ([g^{ij}]_\xi \sigma_S^T) - \partial_i ([A_V^{Ti}]_\xi \sigma_S^V) + [B_V^T]_\xi \sigma_S^V,$$

au résultat général

$$u_S(\xi) = \int_{x \in \overline{\mathcal{E}}_\xi^\pm} E^{(p)\pm T}_{\ \ S}(\xi, x) f_T(x) \, d^4 x$$

conduit aux conclusions suivantes : si $M_S^T = 0$, les noyaux élémentaires ont leurs supports sur $\Gamma_\xi^\pm$ et y sont proportionnels à la paramétrix; si $M_S^T \neq 0$, on démontre [3] qu'on peut obtenir un développement convergent par itération à partir des formules de Kirchhoff, le premier terme étant à support sur $\Gamma_\xi^\pm$, les suivants (termes de diffusion) pouvant avoir leurs supports dans tout $\overline{\mathcal{E}}_\xi^\pm$.

On applique cette méthode aux dalembertiens scalaire et vectoriel (potentiel électromagnétique) sur un espace-temps extérieur V_4 de la

Relativité générale, de métrique statique à symétrie sphérique. L'emploi des coordonnées de H. Weyl facilite la comparaison avec l'espace-temps de Minkowski :

$$\begin{aligned} ds^2 &= \left(1-\frac{2a}{2r+a}\right)^2 dt^2 - \left(1-\frac{a}{2r+a}\right)^{-4}(dr^2+r^2\,d\varphi^2+r^2\sin^2\varphi\,d\psi^2) \\ &= \left(1-\frac{2a}{2r+a}\right)^2 dt^2 - \left(1-\frac{a}{2r+a}\right)^{-4}\sum_i (dx^i)^2. \end{aligned}$$

L'emploi de r, φ, ψ conduit à des expressions exactes (quadratures), mais peu maniables. On peut aussi, avec les x_i, former des développements suivant les puissances croissantes de a, et déterminer les deux premiers termes (champs faibles : hors du tube d'univers $\mathcal{S}$ du Soleil, $2a/r < 0{,}001$). Les résultats pour les propagateurs sont alors rigoureux dans des ouverts Ω_ξ tels que, si $x \in \Omega_\xi$, $(\overline{\mathcal{E}}_x^+ \cap \overline{\mathcal{E}}_\xi^-) \cap \mathcal{S} = \emptyset$; car, si loin de $\mathcal{S}$ que soit ξ, il existe des bicaractéristiques qui y pénètrent : il faudrait pour elles utiliser une métrique intérieure convenable.

2. Soit ξ : $t=\tau$, $r=\rho$, $\varphi=\alpha'$, $\psi=\alpha''$, $x^i=\rho\gamma^i$. On pose

$$\cos\mu = \sum_i \gamma^i q_i = \cos\alpha'\cos\theta' + \sin\alpha'\sin\theta'\cos(\theta''-\alpha'').$$

Le changement de coordonnées normalisant $g^{\lambda\mu}(\xi)$ est

$$y^0 = t\left(1-\frac{2a}{2\rho+a}\right), \qquad y^i = x^i\left(1-\frac{a}{2\rho+a}\right)^{-2}, \qquad \text{d'où} \qquad r^2 = \left(1-\frac{a}{2\rho+a}\right)^4 \sum_i (y^i)^2.$$

On utilise la métrique approchée au premier ordre en a :

$$ds^2 = \left[1-2a\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{\rho}\right)\right]dt^2 - \left[1+2a\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{\rho}\right)\right]\sum_i (dy^i)^2.$$

Posons *a priori*, sur les bicaractéristiques, les développements

$$\begin{aligned} y^\alpha(\lambda) &= \overset{(0)}{y}{}^\alpha(\lambda) + a\overset{(1)}{y}{}^\alpha(\lambda) + \ldots + a^n\overset{(n)}{y}{}^\alpha(\lambda) + \ldots ; \\ p_i(\lambda) &= \overset{(0)}{p}_i(\lambda) + a\overset{(1)}{p}_i(\lambda) + \ldots + a^n\overset{(n)}{p}_i(\lambda) + \ldots \end{aligned}$$

dont on détermine les deux premiers termes, en intégrant par approximations successives le système bicaractéristique

$$(1) \qquad \left\{ \begin{aligned} \overset{(0)}{p}_i + a\overset{(1)}{p}_i &= \quad q_i + 2a\frac{(\gamma^i - q_i\cos\mu)\lambda + (q_i - \gamma^i\cos\mu)(\rho - \overset{(0)}{r})}{\rho\overset{(0)}{r}\sin^2\mu}, \\ \overset{(0)}{y}{}^i + a\overset{(1)}{y}{}^i &= -\lambda q_i + \rho\gamma^i + a\left[\gamma^i - 2\frac{\gamma^i - q_i\cos\mu}{\rho\sin^2\mu}(\lambda\cos\mu + \overset{(0)}{r} - \rho)\right], \\ \overset{(0)}{y}{}^0 + a\overset{(1)}{y}{}^0 &= \quad \lambda + \tau + a\left[-\frac{2\lambda+\tau}{\rho} + \operatorname{Log}\left(\frac{\lambda + \overset{(0)}{r} - \rho\cos\mu}{\rho(1-\cos\mu)}\right)^2\right], \end{aligned} \right.$$

avec

$$\overset{(0)}{r}{}^2 = \sum_i (\overset{(0)}{y}{}^i)^2 = \lambda^2 - 2\lambda\rho\cos\mu + \rho^2,$$

d'où

$$\overset{(0)}{\Delta} + a\overset{(1)}{\Delta} = -\lambda^2 \sin\theta' \left[1 - 2a\left(\frac{1}{\overset{(0)}{r}} - \frac{1}{\rho}\right)\right] \tag{2}$$

et

$$\left|\frac{\sin\theta'}{\overset{(0)}{\Delta} + a\overset{(1)}{\Delta}}\right|^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{|\lambda|}\left[1 + a\left(\frac{1}{\overset{(0)}{r}} - \frac{1}{\rho}\right)\right]. \tag{3}$$

On calcule aussi le bitenseur de transport $t^{\beta}_{\alpha'}(x', x)$ le long des géodésiques isotropes (bicaractéristiques), pour $x' = \xi$:

$$(4)\quad\begin{cases}\overset{(0)}{t}{}^{0}_{0'} + a\overset{(1)}{t}{}^{0}_{0'} = 1 + a\left(\dfrac{1}{\overset{(0)}{r}} - \dfrac{1}{\rho}\right),\\[2ex] \overset{(0)}{t}{}^{0}_{i'} + a\overset{(1)}{t}{}^{0}_{i'} = -a\dfrac{(\gamma^i - q_i\cos\mu)\lambda + (q_i - \gamma^i\cos\mu)(\rho - \overset{(0)}{r})}{\rho\overset{(0)}{r}\sin^2\mu} = -\dfrac{a}{2}\overset{(1)}{p}_i = \overset{(0)}{t}{}^{i}_{0'} + a\overset{(1)}{t}{}^{i}_{0'},\\[2ex] \overset{(0)}{t}{}^{j}_{i'} + a\overset{(1)}{t}{}^{j}_{i'} = \delta^j_i\left[1 - a\left(\dfrac{1}{\overset{(0)}{r}} - \dfrac{1}{\rho}\right)\right] + a(q_i\gamma^j - q_j\gamma^i)\dfrac{\lambda + (\overset{(0)}{r} - \rho)\cos\mu}{\rho\overset{(0)}{r}\sin^2\mu}.\end{cases}$$

Dans Ω_ξ, les fonctions (1), (4) ont des dérivées d'ordre 1 et 2 sont continues.

3. Les coordonnées y^α sont harmoniques à cette approximation. Pour $p = 0$, le calcul de ω donne

$$\overset{(0)}{\sigma} + a\overset{(1)}{\sigma} = \frac{1}{|\lambda|}\left[1 + a\left(\frac{1}{\overset{(0)}{r}} - \frac{1}{\rho}\right)\right]\left[1 + a\left(\frac{1}{\overset{(0)}{r}} - \frac{1}{\rho}\right)\right] = \frac{1}{|\lambda|}\left[1 + 2a\left(\frac{1}{\overset{(0)}{r}} - \frac{1}{\rho}\right)\right] \tag{5}$$

d'où

$$\overset{(0)}{M} + a\overset{(1)}{M} = -\delta^{ij}\partial_i\partial_j(|\lambda|^{-1}) = 0 \tag{6}$$

hors de $W_\xi\left(\sum_i[x^i - \rho\gamma^i]^2 < \zeta^2,\ \zeta \text{ arbitrairement petit}\right)$, puisque

$$\lambda^2 - \sum_i[\overset{(0)}{y}{}^i + a\overset{(1)}{y}{}^i - (\rho + a)\gamma^i]^2 = o(a).$$

4. Compte tenu des équations $R_{\alpha\beta} = 0$, vérifiées hors de $\mathcal{S}$, on a, à l'approximation linéaire :

$$\square\, u_0 = \sum_{\lambda,\mu} g^{\lambda\mu}\partial_\lambda\partial_\mu u_0 + 2a\overset{(0)}{r}{}^{-3}\sum_i \overset{(0)}{y}{}^i\partial_i u_0 - 2a\overset{(0)}{r}{}^{-3}\sum_t \overset{(0)}{y}{}^t\partial_0 u_t,$$

$$\square\, u_s = \sum_{\lambda,\mu} g^{\lambda\mu}\partial_\lambda\partial_\mu u_s - 2a\overset{(0)}{r}{}^{-3}\overset{(0)}{y}{}^s\partial_0 u_0 - 2a\overset{(0)}{r}{}^{-3}\sum_{i,t}\left(\overset{(0)}{y}{}^i\delta^t_s + \overset{(0)}{y}{}^s\delta^{it} - \overset{(0)}{y}{}^t\delta^i_s\right)\partial_i u_t.$$

En intégrant ω^{T}_{S} par approximations successives, on trouve

$$\overset{(0)}{\sigma}{}^{T}_{S} + a\overset{(1)}{\sigma}{}^{T}_{S} = |\lambda|^{-1}\left(\overset{(0)}{t}{}^{T}_{S'}(\xi, x) + a\overset{(1)}{t}{}^{T}_{S'}(\xi, x)\right)\left[1 + 2a\left(\frac{1}{\overset{(0)}{r}} - \frac{1}{\rho}\right)\right]. \tag{7}$$

$$\overset{(0)}{M}{}^{T}_{S} + a\overset{(1)}{M}{}^{T}_{S} = -\left[1 + \eta a\left(\frac{1}{\overset{(0)}{r}} - \frac{1}{\rho}\right)\right]\delta^{ij}\partial_i\partial_j\left(\frac{1}{|\lambda|}\right)$$
$$- 2\eta a\delta^{ij}\partial_i\left(\frac{1}{|\lambda|}\right)\partial_j\left(\frac{1}{\overset{(0)}{r}}\right) - \frac{\eta a}{|\lambda|}\delta^{ij}\partial_i\partial_j\left(\frac{1}{\overset{(0)}{r}}\right) - 2\eta a\,\partial_i\frac{\overset{(0)}{y}{}^i}{|\lambda|\overset{(0)}{r}{}^3}$$

pour T = S, en posant $\eta = +1$ si $T = S = 0$ et $\eta = -1$ si $T = S \neq 0$,

$$\overset{(0)}{M}{}_s^0 + a\overset{(1)}{M}{}_s^0 = a\,\partial^{ij}\,\partial_i\,\partial_j \frac{(\gamma^s - q_s\cos\mu)\,\lambda + (q_s - \gamma^s\cos\mu)\,(\rho - \overset{(0)}{r})}{|\lambda|\,\rho\,\overset{(0)}{r}\sin^2\mu} = \overset{(0)}{M}{}_0^s + a\overset{(1)}{M}{}_0^s,$$

$$\overset{(0)}{M}{}_s^t + a\overset{(1)}{M}{}_s^t = -\,a\,\partial^{ij}\,\partial_i\,\partial_j \frac{(q_s\gamma^t - q_t\gamma^s)\,[\lambda + (\overset{(0)}{r} - \rho)\cos\mu]}{|\lambda|\,\rho\,\overset{(0)}{r}\sin^2\mu}$$

$$-\,2\,a\left(\partial_s \frac{\overset{(0)}{y}{}^t}{|\lambda|\,\overset{(0)}{r}{}^3} - \partial_t \frac{\overset{(0)}{y}{}^s}{|\lambda|\,\overset{(0)}{r}{}^3}\right) \qquad (t \neq s).$$

Les calculs sont effectués dans $\Omega_\xi - W_\xi$; on a $\partial^{ij}\partial_i\partial_j(|\lambda|^{-1}) = o(a)$ (§ 3); dans les autres termes, où a est en facteur, on substitue à q_k, $\cos\mu$, λ, $\overset{(0)}{r}$, leurs expressions en fonction des y^i, valables sur Γ_ξ à l'approximation $a = 0$. Les calculs prouvent que

(8) $$\overset{(0)}{M}{}_S^T + a\overset{(1)}{M}{}_S^T = 0 \qquad \text{quels que soient T et S:}$$

5. Pour $p = 0$ et 1, supposons : Support $(f_R) \subset \Omega_\xi$. Vu les relations (6), (8), les formules de Kirchhoff donnent directement les propagateurs $G^{(p)}(\xi, x)$ à l'approximation linéaire par :

(9) $$\langle G^{(0)}, f\rangle = -\frac{1}{4\pi}\iiint_{x\in\Gamma_\xi} [f(x)]_\xi\,\lambda\sin\theta'\,d\lambda\,d\theta'\,d\theta'',$$

(10) $$\langle G^{(1)}{}_S^T, f_T\rangle = -\frac{1}{4\pi}\iiint_{x\in\Gamma_\xi} [t_{S'}^{T}(\xi, x)\,f_T(x)]_\xi\,\lambda\sin\theta'\,d\lambda\,d\theta'\,d\theta''.$$

Leurs supports sont sur Γ_ξ : *il n'y a aucun terme de diffusion* (4).

On peut expliciter ces intégrales en substituant les expressions (1) de x sur Γ_ξ, et en faisant un développement limité en a de l'intégrande. On obtient une somme d'intégrales sur le cône C_ξ tangent en ξ à Γ_ξ : la première est identique à celle de Jordan-Pauli; les seuls termes correctifs apportés par les termes linéaires en a font apparaître une distribution-doublet sur C_ξ (écart de Γ_ξ à C_ξ) et, pour $p = 1$, une distribution de Dirac sur C_ξ, multipliée par l'écart à l'identité du bitenseur de transport.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) A. Lichnerowicz, *Propagateurs et commutateurs en Relativité générale*, chap. I (*Publications Mathématiques I. H. E. S.*, n° 10, 1961, p. 295-324).

(2) Le changement linéaire de coordonnées (x^α), (y^α) normalise les $g^{\lambda\mu}(\xi)$; les p_i sont définis sur les bicaractéristiques par $dy^0 + p_i\,dy^i = 0$. Γ_ξ est représenté par les trois paramètres λ, θ', θ'' : λ est le paramètre canonique sur les bicaractéristiques; les p_i ont en ξ des valeurs : $q_1 = \cos\theta'$, $q_2 = \sin\theta'\cos\theta''$, $q_3 = \sin\theta'\sin\theta''$. $[h]_\xi$ désigne la restriction à Γ_ξ de la fonction h sur V_4. Pour le détail de la méthode et les justifications, *voir* Y. Fourès-Bruhat, *Thèse : Théorème d'existence pour certains systèmes d'équations aux dérivées partielles non linéaires*, chap. I (*Acta Mathematica*, 88, 1952, p. 141-225).

(3) Y. Fourès-Bruhat, *Ibid.*, chap. III.

(4) Nous apprenons que C. Morette-DeWitt a obtenu récemment le même résultat relatif aux termes de diffusion par un principe différent (*Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3827).

RELATIVITÉ. — *Le champ électromagnétique singulier en présence d'inductions.* Note (*) de M. **Guy Pichon**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Définition par plusieurs systèmes de relations équivalents et étude, parallèle à celle faite par A. Lichnerowicz en l'absence d'inductions [*cf.* (1)], du champ singulier dans le cas inductif. Permanence du champ singulier intégrable. Les notations employées sont celles de Y. Bruhat [*cf.* (2)] et Pham-Mau-Quan [*cf.* (3)].

Sur la variété V^4 de la Relativité générale, le champ électromagnétique inductif est représenté par deux 2-formes $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$. Le tenseur de Maxwell est

$$(1)\qquad \tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} G^{\lambda\mu} H_{\lambda\mu} - G_\alpha{}^\rho H_{\beta\rho}.$$

Étant donné un vecteur unitaire $\vec{e}$ orienté dans le temps ($e^\alpha e_\alpha = 1$) les champs et inductions électriques et magnétiques associés à $\vec{e}$ sont définis par

$$E_\alpha = e^\beta H_{\beta\alpha},\qquad D_\alpha = e^\beta G_{\beta\alpha},\qquad H_\alpha = e^\beta \check{G}_{\beta\alpha},\qquad B_\alpha = e^\beta \check{H}_{\beta\alpha}.$$

En introduisant les vecteurs de Poynting :

$$P_\rho = (g_{\alpha\rho} - e_\alpha e_\rho)\, e^\beta \tau^\alpha{}_\beta = \eta_{\rho\gamma\delta\mu}\, e^\gamma H^\delta E^\mu,$$
$$Q_\rho = (g_{\beta\alpha} - e_\beta e_\alpha)\, e^\alpha \tau_\rho{}^\beta = \eta_{\rho\gamma\delta\mu}\, e^\gamma B^\delta H^\mu,$$

on peut écrire [*cf.* (3)]

$$(2)\qquad \tau_{\alpha\beta} = \left(\frac{1}{2} g_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta\right)(D^\rho E_\rho + B^\rho H_\rho) - D_\alpha E_\beta - B_\alpha H_\beta + e_\alpha Q_\beta + e_\beta P_\alpha.$$

Sous la forme (2) on voit que pour que $\vec{e}$ soit vecteur propre de $\tau_{\alpha\beta}$ associé à la valeur propre s ($\tau_{\alpha\beta}\, e^\beta = s\, e_\alpha$) il faut et il suffit que P_α soit nul.

En introduisant un repère ($\mathcal{R}$) orthonormé tel que $\vec{e}_{(0)} = \vec{e}$, $\vec{e}_{(2)}$ soit porté par $\vec{E}$ et $\vec{e}_{(3)}$ opposé à $\vec{P}$ on obtient l'équation aux valeurs propres de $\tau_{\alpha\beta}$:

$$[4s^2 - (D^\rho E_\rho + B^\rho H_\rho)^2 - 4 P^\rho Q_\rho]^2 = 0.$$

THÉORÈME. — *Tout tenseur de Maxwell a ses quatre valeurs propres deux à deux égales ou opposées, réelles ou imaginaires pures suivant le signe de* $A = (D^\rho E_\rho + B^\rho H_\rho)^2 + 4 P^\rho Q_\rho$.

Cas singulier. — Nous dirons que le champ est singulier si $A = 0$. Nous nous bornerons à l'étude d'un tel champ dans l'hypothèse de Maxwell où il existe un vecteur $\vec{e}$ tel que

$$e_\alpha e^\alpha = 1,\qquad e^\beta G_{\beta\alpha} = \varepsilon\, e^\beta H_{\beta\alpha},\qquad e^\beta \check{H}_{\beta\alpha} = \mu\, e^\beta \check{G}_{\beta\alpha},$$

ε et μ étant deux constantes positives telles que $\varepsilon\mu - 1 > 0$.

Une étude de ce champ singulier a été effectuée par Pham-Mau-Quan par l'introduction d'une métrique $\bar{g}_{\alpha\beta}$ et d'un tenseur symétrique $\bar{\tau}_{\alpha\beta}$ [*cf.* ([4])]; certaines des propriétés du champ que nous indiquons pourraient se déduire des résultats obtenus par Pham, mais nous avons pensé qu'il était intéressant de les démontrer directement à l'aide des 2-formes $G_{\alpha\beta}$ et $H_{\alpha\beta}$ et du tenseur non symétrique $\tau_{\alpha\beta}$:

$$A = 0 \quad \text{entraîne} \quad \varepsilon E^\rho E_\rho = \mu H^\rho H_\rho, \qquad E^\rho H_\rho = 0, \qquad \vec{H} = H^3 \vec{e}_{(3)}.$$

Le 3-plan des vecteurs propres de $\tau_{\alpha\beta}$ a pour équation dans $(\mathcal{R})$

$$X^0 + \sqrt{\varepsilon\mu}\, X^1 = 0.$$

En introduisant le cône (K) caractéristique des équations de Maxwell :

$$(\varepsilon\mu\, g_{\alpha\beta} - (\varepsilon\mu - 1)\, e_\alpha e_\beta)\, X^\alpha X^\beta = 0$$

et le cône dual (L) :

$$(g_{\alpha\beta} + (\varepsilon\mu - 1)\, e_\alpha e_\beta)\, X^\alpha X^\beta = 0,$$

il vient

Théorème. — *Le 3-plan des vecteurs propres de $\tau_{\alpha\beta}$ est tangent au cône* (K) *le long du vecteur $\vec{k} = \sqrt{\varepsilon\mu}\, \vec{e}_{(0)} - \vec{e}_{(1)}$, la normale à ce plan étant portée par le vecteur $\vec{l} = \vec{e}_{(0)} - \sqrt{\varepsilon\mu}\, \vec{e}_{(1)}$. Le tenseur $\tau_{\alpha\beta}$ a alors pour expression $\tau_{\alpha\beta} = \pi\, k_\alpha l_\beta$ où π est la norme du vecteur de Poynting $\vec{P}$.*

Les 2-formes $G_{\alpha\beta}$ *et* $H_{\alpha\beta}$. — En désignant par θ^α la base duale de $\vec{e}_{(\alpha)}$ il vient en posant $\lambda = l_\alpha\, \theta^{(\alpha)}$, $\chi = k_\alpha\, \theta^{(\alpha)}$:

$$H = E_2 \lambda \wedge \theta^{(2)}, \qquad G = H_3 \chi \wedge \theta^{(2)}, \qquad \check{H} = E_2 \chi \wedge \theta^{(3)}, \qquad \check{G} = H_3 \lambda \wedge \theta^{(3)};$$

d'où

$$l^\alpha \check{H}_{\alpha\beta} = 0, \qquad l^\alpha G_{\alpha\beta} = 0, \qquad k^\alpha H_{\alpha\beta} = 0, \qquad k^\alpha \check{G}_{\alpha\beta} = 0.$$

Réciproques. — *a.* On montre, sous la seule hypothèse $\varepsilon\mu - 1 > 0$, que s'il existe un vecteur $\vec{k}$ tel que $k^\alpha H_{\alpha\beta} = 0$, $\vec{k}^\alpha \check{G}_{\alpha\beta} = 0$, alors $\vec{k} \in (K)$ est nécessairement orienté dans le temps et en calculant A à l'aide des champs associés à $\vec{k}$, que le champ est singulier.

b. Pour un champ quelconque on établit les relations

$$(3) \qquad l^\alpha G_{\alpha\beta} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\, k^\alpha H_{\alpha\beta} = n_\beta, \qquad k^\alpha \check{G}_{\alpha\beta} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\, l^\alpha \check{H}_{\alpha\beta} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\, m_\beta.$$

S'il existe un vecteur $\vec{v} \neq 0$ tel que $v^\alpha \check{H}_{\alpha\beta} = 0$, $v^\alpha G_{\alpha\beta} = 0$, on montre que $\vec{v} \in (L)$ est nécessairement orienté dans l'espace, colinéaire à $\vec{l}$ et le champ est singulier.

c. Enfin à partir d'un tenseur $\tau_{\alpha\beta} = \pi\, k_\alpha l_\beta$ tel que $k^\alpha k_\alpha = 1$, $k^\alpha l_\alpha = 0$ on peut d'une infinité de façons reconstruire un champ singulier.

Théorème. — *Étant donné un champ électromagnétique inductif pour lequel $\varepsilon\mu - 1 > 0$, les propositions suivantes sont équivalentes :*

A. *Le champ est singulier.*

B. *Il existe une forme $l_\alpha \theta^{(\alpha)}$ nécessairement orientée dans l'espace ($l^\alpha l_\alpha < 0$) annulant simultanément les deux 2-formes* H *et* $\overset{*}{G}$.

C. *Il existe une forme $k_\alpha \theta^{(\alpha)}$ nécessairement orientée dans le temps ($k^\alpha k_\alpha > 0$) annulant simultanément* G *et* $\overset{*}{H}$.

D. *Il existe deux vecteurs orthogonaux l_α et k_α tel que $\tau_{\alpha\beta} = \pi\, k_\alpha l_\beta$. Les vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{l}$ de la proposition* D *sont les mêmes que ceux des propositions* C *et* B. $\vec{k}$ *est la génératrice de contact du cône caractéristique des équations de Maxwell avec le 3-plan des vecteurs propres de $\tau_{\alpha\beta}$ et $\vec{l}$ la normale à ce 3-plan. On a enfin $l^\alpha l_\alpha = k^\alpha k_\alpha = 1 - \varepsilon\mu$.*

Invariance de H *et* $\overset{*}{G}$ *par le champ des vecteurs* $\vec{k}$. — Considérons dans un domaine de V^4 le champ des vecteurs $\vec{k}$ et ($\mathcal{C}$) une bicaractéristique des équations de Maxwell, trajectoire de $\vec{k}$.

Il résulte de la définition de la dérivée de Lie le long de ($\mathcal{C}$) [*cf.* ([5])] et de l'équation de Maxwell $\nabla_\alpha \overset{*}{H}{}^{\alpha\beta} = 0$: $L(\vec{k})\, H = 0$.

Pour la 2-forme $\overset{*}{G}$ on trouve en utilisant l'équation $\nabla_\alpha G^{\alpha\beta} = J^\beta$, où J^β est le vecteur courant :

(4) $$\left(L(\vec{k})\overset{*}{G}\right)_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta\rho\lambda}\, k^\rho J^\lambda.$$

Donc pour que $\overset{*}{G}$ soit invariante par le champ $\vec{k}$, il faut et il suffit que $\vec{J}$ et $\vec{k}$ soient colinéaires, ce qui peut en particulier se produire quand on prend suivant l'hypothèse d'Abraham [*cf.* ([6])] :

(4') $$\vec{J} = \gamma \vec{e} + \sigma \vec{E} + b \vec{P}.$$

Le champ singulier intégrable. — Pour un champ quelconque, par différentiation des relations (3). on obtient

(5) $$G_\alpha{}^\rho \nabla_\rho l^\alpha - l^\alpha J_\alpha = \nabla_\rho n^\rho, \qquad \overset{*}{H}_\alpha{}^\rho \nabla_\rho l^\alpha = \nabla_\rho m^\rho.$$

Nous allons nous placer dans les hypothèses suivantes :

$$l^\alpha J_\alpha = 0, \qquad \nabla_\alpha l_\rho - \nabla_\rho l_\alpha = 0.$$

La première relation peut être satisfaite sans que $\vec{J}$ soit nul si l'on introduit l'effet Hall [formule (4')]. La seconde traduit que la trajectoire de $\vec{l}$ est une géodésique de V^4.

Les relations (5) deviennent alors

(6) $$\nabla_\rho n^\rho = 0, \qquad \nabla_\rho m^\rho = 0.$$

Or, dans (R) on peut écrire, a et b étant des scalaires :

(7) $$\vec{n} = a \vec{e}_{(2)} + b \vec{e}_{(3)}, \qquad \vec{m} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\left(b \vec{e}_{(2)} - a \vec{e}_{(3)}\right)$$

et les relations (6) deviennent

$$(8) \qquad \begin{cases} e^{\rho}_{(2)}\partial_{\rho} a + e^{\rho}_{(3)}\partial_{\rho} b + a\nabla_{\rho} e^{\rho}_{(2)} + b\nabla_{\rho} e^{\rho}_{(3)} = 0, \\ -e^{\rho}_{(3)}\partial_{\rho} a + e^{\rho}_{(2)}\partial_{\rho} b - a\nabla_{\rho} e^{\rho}_{(2)} + b\nabla_{\rho} e^{\rho}_{(3)} = 0. \end{cases}$$

Soit alors une hypersurface (Σ) orientée par exemple dans l'espace, d'équation $x^0 = 0$ et sur laquelle le champ est singulier : $a = b = 0$. Si nous cherchons à résoudre le problème de Cauchy, les relations (8) donnent $\partial_0 a = \partial_0 b = 0$ en tout point de (Σ) [à condition que $(e^{0}_{(2)})^2 + (e^{0}_{(3)})^2 \neq 0$]. a et b seront nuls en dehors de (Σ) et le champ sera singulier dans un voisinage de (Σ).

THÉORÈME. — *Étant donné un champ électromagnétique de type intégrable* ($\nabla_\alpha l_\beta - \nabla_\beta l_\alpha = 0$) *satisfaisant aux équations de Maxwell avec* $l^\alpha J_\alpha = 0$, *si ce champ est singulier sur une hypersurface non tangente à la fois à* $\vec{E}$ *et* $\vec{H}$ *alors il est singulier dans un voisinage de* (Σ).

Si dans tout ce qui précède on fait tendre $\varepsilon\mu$ vers 1 on retrouve les résultats établis par A. Lichnerowicz [1].

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Ondes et radiations électromagnétiques et gravitationnelles en Relativité générale.*

(2) Y. BRUHAT, *Astronautica Acta*, 6, 1960.

(3) PHAM-MAU-QUAN, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 707.

(4) PHAM-MAU-QUAN, *Cahiers de Physique*, 1958.

(5) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(6) R. H. ABRAHAM, *Thèse*, University of Michigan.

(*Laboratoire de Mécanique, Faculté des Sciences, Caen.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Photoproduction et électroproduction de muons de très haute énergie.* Note (*) de M. **Gérard Clément**, présentée par M. Francis Perrin.

On calcule les sections efficaces de production de paires de muons à partir de photons, puis à partir d'électrons, dans les conditions appropriées à la fabrication d'un faisceau bien collimaté de muons extrême-relativistes.

La possibilité de produire des faisceaux de particules, et notamment de leptons μ, à partir de faisceaux d'électrons de très haute énergie (de l'ordre de 10^4 MeV) a été signalée par divers auteurs [(1), (2), (3)]. Les auteurs cités ont estimé que ce processus pourrait être plus intéressant pour la création de faisceaux de muons très énergétiques que le processus de désintégration $\pi \to \mu + \nu$. Des calculs ont été faits par Ballam (2); malheureusement ces calculs sont sujets à trois critiques :

1° Ballam ne tient pas compte du facteur de forme des noyaux de la cible;

2° de plus, les formules utilisées ne semblent pas être tout à fait exactes;

3° il ne considère pas le processus d'électroproduction « directe » (*voir* plus loin) qui paraît pourtant *a priori* être le plus important.

C'est pourquoi nous avons repris le calcul, en tenant compte d'un facteur de forme.

1. *Photoproduction.* — On part de la formule classique de Bethe et Heitler (4) pour la production de paires, correspondant à la somme des deux graphes de la figure 1

$$(1)\quad d\sigma = \frac{\alpha^3 Z^2}{(2\pi)^2}\frac{p\overline{p}}{\omega^3}\, d\mathrm{E}\, d\Omega\, d\overline{\Omega}\, \frac{|\mathrm{F}(q^2)|^2}{q^4} \times \left[(q^2 - 4\overline{\mathrm{E}}^2)\frac{p^2\sin^2\theta}{(\mathrm{E}-p\cos\theta)^2} + (q^2 - 4\mathrm{E}^2)\frac{\overline{p}^2\sin^2\overline{\theta}}{(\overline{\mathrm{E}}-\overline{p}\cos\overline{\theta})^2} - 2(q^2 + 4\mathrm{E}\overline{\mathrm{E}} - 2\omega^2)\frac{p\overline{p}\sin\theta\sin\overline{\theta}\cos\varphi}{(\mathrm{E}-p\cos\theta)(\overline{\mathrm{E}}-\overline{p}\cos\overline{\theta})} + 2\omega^2\frac{p^2\sin^2\theta + \overline{p}^2\sin^2\overline{\theta}}{(\mathrm{E}-p\cos\theta)(\overline{\mathrm{E}}-\overline{p}\cos\overline{\theta})} \right],$$

où les quantités $\vec{p}$, E, θ correspondent par exemple au μ^-, $\vec{\overline{p}}$, $\overline{\mathrm{E}}$, $\overline{\theta}$ au μ^+; $p = |\vec{p}|$, $\overline{p} = |\vec{\overline{p}}|$; $\vec{q}$ est le transfert

$$\vec{q} = \vec{k} - (\vec{p} + \vec{\overline{p}});$$

$\omega = \mathrm{E} + \overline{\mathrm{E}} = |\vec{k}|$ est l'énergie du photon; φ est l'angle azimuthal des deux muons; enfin F (q^2) est le facteur de forme de la cible.

On s'intéresse aux hautes énergies : $\omega \gg \mu$, $\mathrm{E} \gg \mu$, $\overline{\mathrm{E}} \gg \mu$ (μ étant la masse du muon). On sait que la section efficace différentielle est alors

maximale pour de petits angles, de l'ordre de $\theta \sim \mu/E$, $\bar{\theta} \sim \mu/\bar{E}$. On obtient alors, à l'approximation relativiste,

$$(2) \quad d\sigma \simeq 16\alpha^3 Z^2 \, dE \, \theta\bar{\theta} \, d\theta \, d\bar{\theta} \frac{d\varphi}{2\pi} \frac{|F(q^2)|^2}{q^4} \left[-\frac{E^2\bar{\theta}^2}{\left(\bar{\theta}^2 + \frac{\mu^2}{\bar{E}^2}\right)^2} - \frac{\bar{E}^2\theta^2}{\left(\theta^2 + \frac{\mu^2}{E^2}\right)^2} + \frac{\omega^2(E^2\theta^2 + \bar{E}^2\bar{\theta}^2) + 2E\bar{E}(E^2 + \bar{E}^2)\theta\bar{\theta}\cos\varphi}{2E\bar{E}\left(\theta^2 + \frac{\mu^2}{E^2}\right)\left(\bar{\theta}^2 + \frac{\mu^2}{\bar{E}^2}\right)} \right],$$

avec

$$q^2 \simeq E^2\theta^2 + \bar{E}^2\bar{\theta}^2 + 2E\bar{E}\theta\bar{\theta}\cos\varphi + \frac{1}{4}\left[\frac{E^2\theta^2 + \mu^2}{E} + \frac{\bar{E}^2\bar{\theta}^2 + \mu^2}{\bar{E}}\right]^2.$$

La section efficace étant proportionnelle à Z^2, on a intérêt à choisir pour cible un élément lourd, par exemple le plomb. Il faut alors tenir compte du facteur de forme du noyau, qui diminue sensiblement la section efficace. On a choisi pour sa simplicité analytique le modèle dit « Yukawa 1 », où $F(q^2) = [1 + (a^2 q^2)/6]^{-1}$, avec $a = 5{,}42$ Fermi pour le plomb (d'après les tables de Hofstadter) [5]. On peut encore écrire

$$F(q^2) = \frac{q_0^2}{q^2 + q_0^2}, \qquad \text{avec} \quad q_0 = \frac{\sqrt{6}}{a} = 89{,}1 \text{ MeV}.$$

On intègre alors (2) sur les angles φ et $\bar{\theta}$. On obtient

$$(3) \quad d\sigma = 4\alpha^3 Z^2 \frac{E\bar{E}}{\omega^3} dE \, dx$$
$$\times \left\{ \frac{2}{(x+a)^4}\left([\gamma(x+a)^2 + 2ax]\left[\text{Log}\frac{2E\bar{E}}{\mu\omega} - \frac{1}{2}\right] + \frac{1}{2}[x^2 - 4ax + a^2] \right) \right.$$
$$- \left(\frac{2x - 3a}{b(x+a)^2} - \frac{4a}{b(x+a)^2}\text{Log}\frac{x+a}{\mu q_0} - \frac{2\rho - 5a - b(\gamma - 1)}{b\tau} \right.$$
$$- \frac{b\gamma + 2a}{(\rho - b)\tau} + \frac{12ax}{\tau^2} + \frac{2}{\sqrt{\tau}}\text{Log}\frac{\rho + \sqrt{\tau}}{2\mu q_0}$$
$$\times \left[2\frac{b\gamma + 2a}{b(\rho - b)} - \frac{(b\gamma + 2a)\rho - 2ab}{b\tau} - \frac{2a(2a - b(\gamma + 1))}{(\rho - b)\tau} \right.$$
$$\left.\left.\left. + \frac{6a((a+b)\rho - 4ab)}{\tau^2} \right] \right) \right\},$$

où

$$\gamma = \frac{E^2 + \bar{E}^2}{2E\bar{E}}, \qquad x = E^2\theta^2, \qquad a = \mu^2, \qquad b = q_0^2, \qquad \rho = x + a + b, \qquad \tau = \rho^2 - 4ab.$$

On a ensuite intégré sur l'angle θ, en partie numériquement. Les tableaux suivants donnent les valeurs, en 10^{-29} cm²/GeV, de la section efficace de photoproduction $d\sigma_\gamma/dE$, en fonction de l'angle d'ouverture du faisceau émergent θ_{max} (en moyenne de l'ordre du degré), et de l'énergie (en GeV)

de ce faisceau, pour une cible de plomb:

$\omega = 5\,\text{GeV}$.

θ_{max}.	E......	1.	2.	3.	4.
$\frac{1}{3}\frac{\mu}{E}$		0,7	0,7	0,7	0,7
$\frac{2}{3}\frac{\mu}{E}$		2,1	2,3	2,3	2,1
$\frac{\mu}{E}$		3,2	3,7	3,7	3,2

$\omega = 20\,\text{GeV}$.

θ_{max}.	E....	4.	8.	12.	16.
$\frac{\mu}{E}$		1,8	1,8	1,8	1,8
$2\frac{\mu}{E}$		2,6	2,7	2,7	2,6
$3\frac{\mu}{E}$		2,8	2,9	2,9	2,8

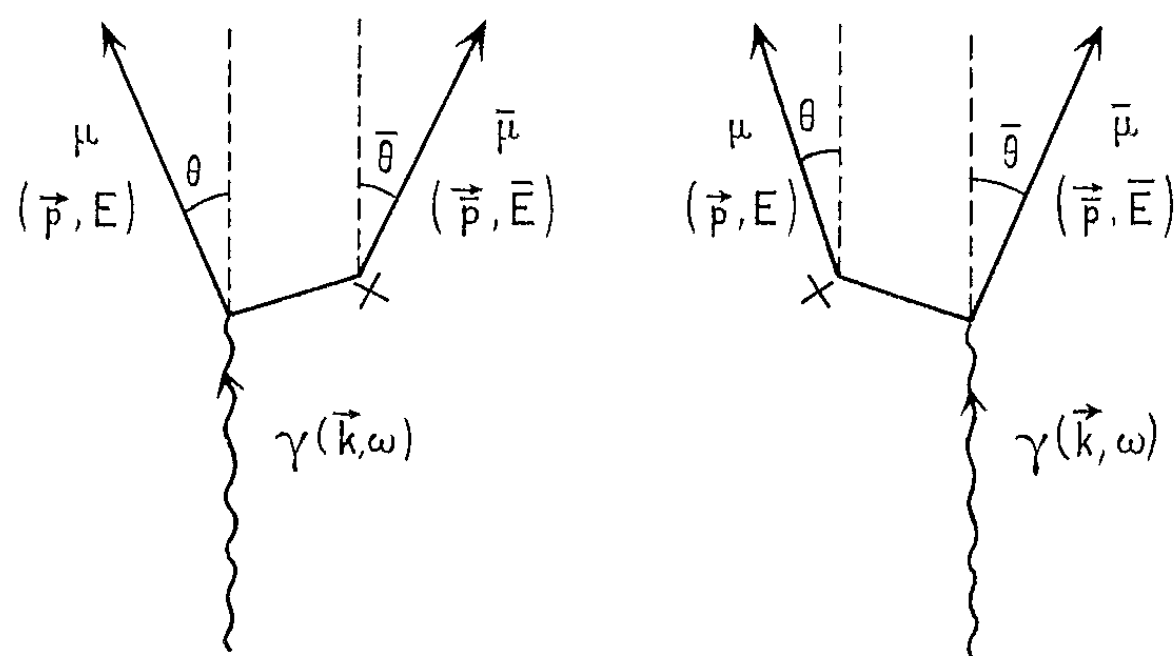


Fig. 1.

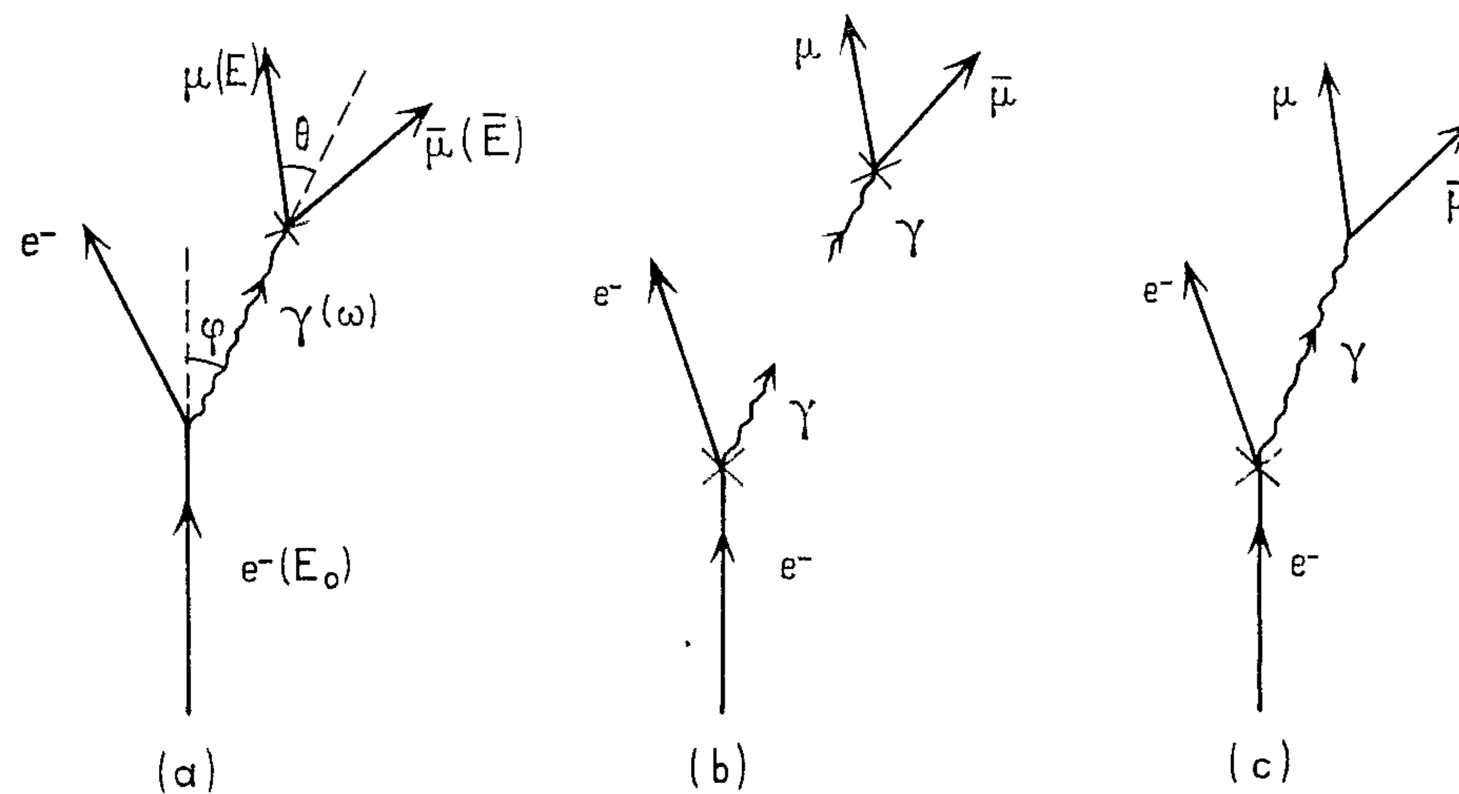


Fig. 2.

2. *Électroproduction*. — On considère le schéma (*a*) de la figure 2. La section efficace est déduite de la précédente par la formule de D. Kessler et P. Kessler (6) :

$$\frac{d\sigma_e}{dE}(E_0) = \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} P(\omega)\, d\omega \frac{d\sigma_\gamma}{dE}(\omega),$$

avec

$$P(\omega)\, d\omega = \frac{2\alpha}{\pi}\left(\operatorname{Log}\frac{E_0}{m}\varphi_{max} - \frac{1}{2}\right)\frac{d\omega}{\omega}\left(1 - \frac{\omega}{E_0} + \frac{\omega^2}{2E_0^2}\right),$$

où E_0 est l'énergie de l'électron initial, m sa masse. On prend

$$\omega_{min} = E + \mu, \qquad \omega_{max} = E_0 - m \simeq E_0.$$

Puisque $m \ll \mu$, on a essentiellement : $m/E_0 \lesssim \varphi \ll \mu/E$, φ étant l'angle d'émission du photon; donc $\varphi \ll \theta_{max}$ et il est raisonnable de prendre $\varphi_{max} \approx \theta_{max}$. Dans ces conditions, l'angle d'ouverture du faisceau par rapport à la direction de l'électron incident peut être confondu avec θ_{max}.

Les tableaux suivants donnent les valeurs en 10^{-31} cm²/GeV, de la section efficace $d\sigma_e/dE$, en fonction de θ_{max} et de E (GeV), pour une cible de plomb :

$E_0 = 6$ GeV.

θ_{max}. E........	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{1}{3}\frac{\mu}{E}$..............	1,8	0,9	0,5	0,2	0,1
$\frac{2}{3}\frac{\mu}{E}$..............	5,3	3,2	1,6	0,7	0,2
$\frac{\mu}{E}$..............	7,2	5,0	2,6	1,2	0,3

$E_0 = 25$ GeV.

θ_{max}. E.......	4.	8.	12.	16.	20.
$\frac{\mu}{E}$..............	9,3	3,8	1,8	0,9	0,3
$2\frac{\mu}{E}$..............	14,1	6,1	2,9	1,4	0,5
$3\frac{\mu}{E}$..............	15,0	6,6	3,3	1,6	0,6

Notons que, pour compléter ce calcul, il faudrait tenir compte des autres schémas de la figure 2 : (*b*) production « indirecte » par rayonnement de freinage dans une cible épaisse; (*c*) processus direct où c'est l'électron initial qui interagit avec le champ électromagnétique du noyau. Ce dernier processus semble *a priori* être moins important que (*a*). Nous pouvons admettre que les résultats obtenus fixent une limite inférieure à la section efficace d'électroproduction de muons.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) S. D. DRELL, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 278.
(2) J. BALLAM, *Hansen Laboratories Report*, nº M 200-7, 1960 (non publié).
(3) P. KESSLER, *Cahier de Physique*, nº 143, 1962, p. 281.
(4) H. BETHE et W. HEITLER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 146, 1934, p. 83.
(5) R. HERMAN et R. HOFSTADTER, *High Energy Electron Scattering Tables*, Stanford University Press, 1960, p. 18 et 63.
(6) D. KESSLER et P. KESSLER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1896; P. KESSLER, *Nuovo Cimento*, 17, 1960, p. 809.

(*Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.*)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Hélicité et impulsion transversale d'un fermion relativiste extrême dans un accélérateur circulaire.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1] nous avions admis qu'une particule à spin décrivant, dans un champ magnétique de direction fixe et à symétrie axiale, une trajectoire circulaire à vitesse constante voisine de c, possède deux états de spin tangents à la trajectoire; nous avions suggéré la possibilité de vérifier de cette manière l'existence de notre « effet inertial de spin » [2]; et réciproquement, si l'effet existe, celle de fonder sur lui une méthode de séparation des deux états d'hélicité d'une particule dans un accélérateur circulaire.

Nous voulons ici construire les solutions exactes des équations de Dirac pour le cas considéré. On verra que le résultat obtenu confirme parfaitement nos prévisions générales [2] et qu'il constitue donc un nouvel argument extrêmement fort en faveur de l'existence réelle de l'impulsion transversale liée au spin et de l'effet inertial concomitant.

Dans le cas relativiste extrême le terme de masse est négligeable, et les quatre équations de Dirac peuvent être scindées en 2×2 équations impliquant les matrices de Pauli telles que

$$\sigma_u \sigma_v = -\sigma_v \sigma_u = i\sigma_w, \qquad \sigma_u^2 = 1 \qquad (u, v, w = 1, 2, 3). \tag{1}$$

Nous allons écrire ces équations en coordonnées polaires r, θ, z, le champ magnétique extérieur dérivant par hypothèse du potentiel

$$A_1 = -a(r)\sin\theta, \qquad A_2 = a(r)\cos\theta, \qquad A_3 = 0, \qquad A_4 = 0. \tag{2}$$

φ_0 désignant un spineur à deux composantes constant, nous chercherons par hypothèse les solutions de la forme

$$\psi(r, \theta, z, t) = f(r)\, e^{i(C\theta + kz - Wt)} \Lambda^{-1}(\theta)\, \varphi_0, \tag{3}$$

la fonction scalaire $f(r)$ et l'exponentielle étant communes aux deux composantes; C, k, W, constants, désignent la valeur moyenne du moment angulaire orbital (non mesurable dans ce type de solutions), et les valeurs exactes (mesurables) de l'impulsion suivant $z'z$ et de l'énergie; la matrice carrée $\Lambda(\theta)$ sera spécifiée plus loin.

Compte tenu de la substitution [3]

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} + iA_x &= \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \sin\theta \left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + ia(r)\right], \\ \frac{\partial}{\partial y} + iA_y &= \sin\theta \frac{\partial}{\partial r} + \cos\theta \left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + ia(r)\right], \end{aligned}\right. \tag{4}$$

les équations de Dirac s'écrivent

(5) $$\left\{f'(\sigma_1\cos\theta+\sigma_2\sin\theta)+f(\sigma_2\cos\theta-\sigma_1\sin\theta)\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+i\left[a(r)+\frac{C}{r}\right]\right)+ikf\sigma_3\right\}\Lambda^{-1}(\theta)\varphi_0 = \mp iWf\Lambda^{-1}(\theta)\varphi_0.$$

Ceci suggère d'identifier $\Lambda(\theta)$ à la matrice

(6) $$\Lambda(\theta)=\cos\frac{\theta}{2}+i\sigma_3\sin\frac{\theta}{2},\qquad \Lambda^{-1}(\theta)=\cos\frac{\theta}{2}-i\sigma_3\sin\frac{\theta}{2},$$

telle que

(7) $$\Lambda^{-1}\sigma_1\Lambda=\sigma_1\cos\theta+\sigma_2\sin\theta,\qquad \Lambda^{-1}\sigma_2\Lambda=\sigma_2\cos\theta-\sigma_1\sin\theta.$$

On calcule aisément $\Lambda\,\partial\Lambda^{-1}/\partial\theta=-i\,\sigma_3/2$, de sorte que (5) se récrit

(8) $$\left\{\left(f'+\frac{f}{2r}\right)\sigma_1+i\left[a(r)+\frac{C}{r}\right]f\sigma_2+ikf\sigma_3\right\}\varphi_0=\mp iWf\varphi_0.$$

Spécifions maintenant la représentation des σ. Pour $\theta=0$, $\Lambda=\Lambda^{-1}=1$: nous voulons que φ_0 puisse être fonction propre du spin mesuré suivant $y'y$, ce qui impose le choix (9) de σ_2; ensuite le choix de σ_1 et σ_3 est arbitraire :

(9) $$\sigma_2\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix};\qquad \sigma_1=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\qquad \sigma_3=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}.$$

φ_0 étant fonction propre de σ_2 :

(10) $$\varphi_0^+=\begin{pmatrix}u\\0\end{pmatrix},\qquad \varphi_0^-=\begin{pmatrix}0\\u\end{pmatrix},$$

soit à mesurer le spin tangentiellement aux cercles Γ, $z=\text{Cte}$, $r=\text{Cte}$, au point θ; une rotation θ des axes x, y s'exprimera par $\sigma'=\sigma$, $\varphi'(\theta)=\Lambda\varphi=\varphi_0$: le spin reste donc tangent aux cercles Γ, comme on le voulait. Quant aux lignes de champ des vecteurs densités de spin et de courant, colinéaires, on voit par (9) et (10) que ce sont les cercles Γ.

Portant (9) et (10) dans (8) on obtient les deux équations

(11) $$a(r)=-\frac{C}{r}\pm W,$$

(12) $$f'+f\left(\frac{1}{2r}\mp k\right)=0,\qquad f=\frac{B}{\sqrt{r}}e^{\pm kr}.$$

(11) fixe, indépendamment de k, la loi radiale du potentiel (2) ([1]). Le terme significatif est W; C/r est un terme de jauge, grâce auquel l'impulsion-énergie cinétique est isotrope.

(12) lie la distribution radiale de l'onde ψ à la valeur de l'impulsion k suivant $z'z$. Montrons que k est précisément l'impulsion transversale par particule. La probabilité de présence dans une couronne circulaire r, dr, dz vaut

(13) $$d\mathfrak{P}=2\pi\,(f^2\,u^*u)\,r\,dr\,dz,$$

et l'impulsion transversale correspondante, $\mathbf{dT} = \iint^r \boldsymbol{\sigma} \wedge \mathbf{ds}$, vaut, pour une particule de spin 1/2,

$$(14)\qquad dT = \pi u^* u\, d(rf^2)\, dz = \pm 2\pi k\, (f^2 u^* u)\, r\, dr\, dz;$$

donc

$$(15)\qquad \frac{dT}{d\zeta} = \pm k, \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

Si l'on voulait se servir de l'impulsion transversale $\pm k$ pour trier les particules selon leur hélicité ([1]), il faudrait : *a.* supprimer le rappel du faisceau suivant $z'z$; *b.* astreindre, à l'intérieur du guide d'ondes matérielles, le potentiel magnétique (2) à la loi (11); *c.* injecter le faisceau de fermions avec la distribution radiale (12). Tout autre choix des paramètres induirait des transitions entre états d'hélicité.

Il est aisé de modifier la précédente solution de manière à décrire le cas d'un faisceau hélicoïdal d'axe $z'z$, avec le spin tangent à la trajectoire et $k = 0$. Il suffit de prendre comme nouvelle représentation des σ (avec α constant)

$$(16)\qquad \sigma'_1 = \sigma_1, \qquad \sigma'_2 = \sigma_2 \cos\alpha + \sigma_3 \sin\alpha, \qquad \sigma'_3 = \sigma_3 \cos\alpha - \sigma_2 \sin\alpha,$$

et toujours φ_0 selon (10); les lignes de courant et de spin sont alors des hélices de pente α. On retrouve (11) avec la substitution $W \rightarrow W/\cos\alpha$ et (12) avec la substitution $k \rightarrow W\,\mathrm{tg}\,\alpha$. Les faisceaux étant minces, il suffit de résoudre localement cette dernière équation, par exemple sous la forme (où λ_0 désigne la longueur d'onde du faisceau injecté)

$$(17)\qquad f(r) = \text{const.}, \qquad \mathrm{tg}\,\alpha = \pm \frac{1}{2rW} = \pm \frac{\lambda_0}{4\pi r}.$$

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3978, rappel ([4]).

([2]) *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 904; *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 118; *Cahiers de Physique*, 12, 1958, p. 407 et 16, 1962, p. 153; *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 466.

([3]) On a pris des unités telles que $c = 1$, $h = 1$, et incorporé la constante e dans le potentiel.

([4]) Dans le mouvement classique correspondant $C/r - a(r)$ est l'impulsion cinétique p, qui est telle que $\mathbf{dp}/d\theta = \text{Cte}$. D'autre part, l'impulsion pondéromotrice classique est telle que $dp = rH_z\, d\theta$, avec ici $rH_z = \text{Cte}$. C. Q. F. D.

ÉLECTRICITÉ. — *Fluctuations de potentiel aux bornes d'un condensateur à diélectrique polaire.* Note (*) de M. **Maurice Surdin**, présentée par M. Francis Perrin.

Les fluctuations de potentiel aux bornes d'un condensateur à diélectrique polaire sont attribuées aux rotations avec dissipation des dipôles élémentaires. Le carré moyen de ces fluctuations est calculé.

On sait que les fluctuations d'origine thermique n'existent que dans les éléments de circuits possédant un terme dissipatif [1]. Ainsi, le carré moyen de la tension fluctuante aux bornes d'une capacité pure est nul. Il n'en est pas de même si la capacité est constituée par un condensateur à diélectrique polaire. En effet, à l'équilibre thermodynamique les dipôles électriques élémentaires du diélectrique effectuent des rotations. Si le milieu considéré possède une viscosité η, et c'est généralement le cas, la rotation des dipôles correspond à une dissipation d'énergie [2] et, par conséquent, le condensateur considéré possède un terme dissipatif. Il s'ensuit donc, que le carré moyen des fluctuations du potentiel aux bornes du condensateur n'est pas nul. Le but de cette Note est de calculer la valeur de ce carré moyen.

Ce calcul est effectué en utilisant les deux méthodes suivantes :

1. *Méthode basée sur le « théorème de fluctuation-dissipation »* [3]. — Ce théorème démontre que si une « force » extérieure (de n'importe quelle nature) de la forme

$$F = F_0 \cos \omega t = \mathrm{Re}[F_0 e^{i\omega t}] \tag{1}$$

produit une « réponse »

$$\dot{Q} = \mathrm{Re}[F_0 Y(\omega)\, e^{i\omega t}] \tag{2}$$

et conduit à une absorption d'énergie à un taux donné par

$$\text{Puissance absorbée} = \langle F\dot{Q} \rangle_{\text{moyen}} = \frac{1}{2} F_0^2 G(\omega), \tag{3}$$

où

$$G(\omega) = \mathrm{Re}[Y(\omega)]. \tag{4}$$

Alors, à l'équilibre thermodynamique (sans excitation extérieure) l'« intensité spectrale » de la fluctuation de $\dot{Q}$ est donnée par

$$\langle (\dot{Q})^2 \rangle_\nu \, d\nu = 4 G(\omega) \left[\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} h\nu \right] d\nu \cong 4kT\, G(\omega)\, d\nu, \quad \text{si } h\nu \ll kT. \tag{5}$$

Dans le cas considéré la « force » est le champ électrique E et la « réponse » est $\dot{P}$; P étant la polarisation électrique.

Or on a [1]

(6) $$\mathrm{P} = \frac{\mathrm{NE}_0\mu^2}{3k\mathrm{T}}\,\mathrm{Re}\left[\frac{e^{i\omega t}}{1+i\omega\tau}\right],$$

où N est le nombre total des dipôles contenus dans le diélectrique du condensateur, μ le moment dipolaire et τ le temps de relaxation des dipôles.

D'où

(7) $$\dot{\mathrm{P}} = \frac{\mathrm{NE}_0\mu^2}{3k\mathrm{T}}\,\mathrm{Re}\left[\frac{i\omega\, e^{i\omega t}}{1+i\omega\tau}\right] = \frac{\mathrm{NE}_0\mu^2}{3k\mathrm{T}}\,\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}\,e^{i\omega t}.$$

On tire

(8) $$\mathrm{G} = \frac{\mathrm{N}\mu^2}{3k\mathrm{T}}\,\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}.$$

La puissance dissipée est donnée par

(9) $$\langle \mathrm{E}\dot{\mathrm{P}} \rangle_{\text{moyen}} = \frac{\mathrm{E}_0^2}{2}\,\mathrm{G}(\omega).$$

D'après le « théorème de fluctuation-dissipation » l'intensité spectrale de la fluctuation de $\dot{\mathrm{P}}$ est

(10) $$\langle (\dot{\mathrm{P}})^2 \rangle_\nu = 4k\mathrm{T}\,\frac{\mathrm{N}\mu^2}{3k\mathrm{T}}\,\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}.$$

Des équations (7) et (8) on tire

(11) $$\mathrm{E} = \frac{1}{\mathrm{G}(\omega)}\,\dot{\mathrm{P}},$$

d'où

(12) $$\langle (\mathrm{E})^2 \rangle_\nu = \frac{1}{\mathrm{G}^2(\omega)}\,\langle (\dot{\mathrm{P}})^2 \rangle_\nu = \frac{4k\mathrm{T}}{\mathrm{G}(\omega)}.$$

Considérons un condensateur plan de surface S et dont la distance entre les armatures est l.

L'intensité spectrale de la force électromotrice des fluctuations aux bornes du condensateur est donnée par

(13) $$\begin{aligned}\langle (e)^2 \rangle_\nu = l^2 \langle (\mathrm{E})^2 \rangle_\nu &= 4k\mathrm{T}\,l^2\,\frac{3k\mathrm{T}}{\mathrm{N}\mu^2}\,\frac{1+\omega^2\tau^2}{\omega^2\tau}\\ &= 4k\mathrm{T}\,\frac{4\pi l}{\mathrm{S}}\,\frac{\mathrm{S}l}{\mathrm{N}}\,\frac{3k\mathrm{T}}{4\pi\mu^2}\,\frac{1+\omega^2\tau^2}{\omega^2\tau}\\ &= \frac{4k\mathrm{T}}{\mathrm{C}_0}\,\frac{3k\mathrm{T}}{4\pi n\mu^2}\,\frac{1+\omega^2\tau^2}{\omega^2\tau} = \frac{4k\mathrm{T}}{\mathrm{C}_0 a}\,\frac{1+\omega^2\tau^2}{\omega^2\tau},\end{aligned}$$

où l'on a posé $\mathrm{C}_0 = \mathrm{S}/4\pi l$, C_0 est la capacité du condensateur considéré quand le diélectrique est remplacé par le vide, n est la « densité » des dipôles électriques et $a = 4\pi n\mu^2/3k\mathrm{T}$.

Aux bornes d'un circuit ayant une résistance et un condensateur en parallèle l'intensité spectrale de la f. é. m. de fluctuations est donnée par

(14) $$\langle (e^2) \rangle_\nu = 4k\mathrm{TR},$$

où R est la résistance du circuit.

La « résistance équivalente » tirée de l'équation (13) est alors

(15) $$R_e = \frac{1}{C_0 a} \frac{1+\omega^2\tau^2}{\omega^2\tau}.$$

2. *Méthode du « circuit équivalent »*. — On considère un circuit formé d'un condensateur C_0 et une résistance R_e en parallèle.

Dans le cas d'un tel circuit le coefficient d'atténuation d'une onde électromagnétique de fréquence $\nu = \omega/2\pi$, se propageant dans le diélectrique parallèlement aux armatures et ayant son vecteur électrique perpendiculaire aux armatures est donné par

(16) $$\alpha_1 = \frac{1}{C_0 R_e v_g},$$

où v_g est la vitesse de groupe dans le diélectrique considéré.

Dans le cas d'un diélectrique polaire, J. H. Van Vleck et V. F. Weisskopf ([4]) ont montré que le coefficient d'atténuation est donné par

(17) $$\alpha_2 = \frac{1}{v_g} \frac{4\pi n \mu^2}{3kT} \cdot \frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}.$$

Si l'on admet que le circuit $C_0 R_e$ est « équivalent » au condensateur à diélectrique polaire, en particulier en ce qui concerne l'atténuation, on doit avoir $\alpha_1 = \alpha_2$, d'où

(18) $$\frac{1}{C_0 R_e} = \frac{4\pi n \mu^2}{3kT} \frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

et

(19) $$R_e = \frac{1}{C_0 a} \frac{1+\omega^2\tau^2}{\omega^2\tau}.$$

L'intensité spectrale des fluctuations du potentiel aux bornes du condensateur C_0 est donnée par

(20) $$\langle (V)^2 \rangle_\nu = \frac{4kTR_e}{1+C_0^2 R_e^2 \omega^2} = \frac{4kT}{C_0 a} \frac{1+\omega^2\tau^2}{\omega^2\tau} \frac{1}{1+\dfrac{(1+\omega^2\tau^2)^2}{a^2\tau^2}}$$
$$= \frac{4kT}{C_0} a\tau \frac{1+\omega^2\tau^2}{a^2\omega^2\tau^2 + (1+\omega^2\tau^2)^2}.$$

Considérons le cas où la fréquence est très faible, de sorte qu'on ait $a^2\omega^2\tau^2 \ll 1$. On a alors

(21) $$\langle (V)^2 \rangle_{\nu \cong 0} = \frac{4kT}{C_0} a\tau.$$

Pour mettre expérimentalement en évidence ces fluctuations considérons le cas d'un diélectrique liquide pour lequel $a = 10$, $\tau = 10^{-9}$ s ([5]) et prenons $C_0 = 10^{-10}$ F.

Il vient

$$\langle (V)^2 \rangle_{\nu \cong 0} = 4kT \cdot 10^2.$$

L'intensité spectrale de fluctuation du potentiel aux bornes du condensateur, dans l'exemple considéré, serait la même que celle qu'on observerait aux bornes d'une résistance de 100 Ω. Les amplificateurs modernes, à faible bruit de fond, doivent pouvoir mettre en évidence ces fluctuations (6).

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) M. SURDIN, *J. Phys. Rad.*, 10, 1949, p. 253.

(2) P. DEBYE, *Polar Molecules* (New-York), 1929; F. PERRIN, *J. Phys. Rad.*, 7, 1934, p. 497.

(3) P. I. RICHARDS, *Manual of Mathematical Physics*, Pergamon Press, 1959, p. 224.

(4) J. H. VAN VLECK et V. F. WEISSKOPF, *Rev. Mod. Phys.*, 17, 1945, p. 227.

(5) C. J. F. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, 1952.

(6) Si l'on tient compte de la variation de τ et de a en fonction de la température T, on trouve que $\langle (V)^2 \rangle_{\omega_0}$ augmente quand T décroît.

ÉLECTRICITÉ. — *Matrices impédances linéiques partielle et totale d'un système de conducteurs cylindriques.* Note (*) de MM. **René Husson**, **Alfred Frühling** et **Edmond Gudefin**, transmise par M. Louis Néel.

On définit la matrice impédance linéique partielle d'un système par rapport à une ligne équiflux prise en dehors des conducteurs, et qui sépare le système en deux sous-systèmes, pour en déduire la matrice globale d'impédance.

La distribution des courants dans un système de conducteurs cylindriques homogènes d'axe Oz obéit en régime sinusoïdal de pulsation ω à

$$\Delta\bar{\varphi} + \mu\bar{i} = 0, \tag{1}$$

$$\bar{e} = \rho\bar{i} + j\omega\bar{\varphi}, \tag{2}$$

où $\bar{\varphi}$, $\bar{i}$ et $\bar{e}$ sont les amplitudes complexes du flux linéique, de la densité de courant et du champ appliqué mesurés suivant l'axe Oz ([1]).

Nous nous bornerons au cas où il n'y a pas de courant à l'infini dans le plan de section droite, l'intensité totale y étant nulle

$$\sum_l \int_{(S_l)} \bar{i}_l \, dS = \sum_l \bar{I}_l = 0,$$

où $\bar{I}_1$ est l'intensité dans le conducteur (C_1).

Le bilan des puissances pour ce conducteur est

$$\int_{(S_l)} \bar{e}_l \bar{i}_l^* \, dS = \bar{e}_l \bar{I}_l^* = \int_{(S_l)} (\rho\bar{i}_l + j\omega\bar{\varphi}_l)\,\bar{i}_l^* \, dS.$$

On en déduit

$$\bar{e}_l = \frac{1}{\bar{I}_l^*}\int_{(S_l)} (\rho\bar{i}_l + j\omega\bar{\varphi}_{ll})\,\bar{i}_l^* \, dS + \frac{1}{\bar{I}_l^*}\int_{(S_l)} j\omega\sum_{m \neq l}\bar{\varphi}_{ml}\,\bar{i}_l^* \, dS \tag{3}$$

en séparant dans $\bar{\varphi}_l$ la contribution $\bar{\varphi}_{ll}$ du conducteur (C_l) des contributions $\bar{\varphi}_{ml}$ des autres conducteurs (C_m).

La linéarité impose $\bar{e}_l = \sum_m \bar{Z}_{lm}\,\bar{I}_m$, où $\bar{Z}_{ll}$ est l'impédance propre du conducteur (C_l) et $\bar{Z}_{lm}$ son impédance mutuelle avec (C_m).

On en déduit donc, pour le système entier,

$$|\bar{e}| = |\bar{Z}|.|\bar{I}|, \tag{4}$$

où les éléments de la matrice totale $|\bar{Z}|$ sont, suivant (3),

$$\bar{Z}_{ll} = \frac{1}{\bar{I}_1^2}\int_{(S_l)} (\rho\bar{i}_l + j\omega\bar{\varphi}_{ll})\,\bar{i}_l^* \, dS \qquad \text{et} \qquad \bar{Z}_{lm} = \frac{1}{\bar{I}_l^*.\bar{I}_m}\int_{(S_l)} j\omega\bar{\varphi}_{ml}\,\bar{i}_l^* \, dS.$$

Considérons le cas où pour la distribution des courants considérée, une ligne équiflux (L_0), $\varphi = \varphi_0$ sépare en deux groupes (I) et (II) les conducteurs du système sans en couper aucun.

Avec $\overline{\mathrm{E}} = \overline{e} - j\omega\overline{\varphi}_0$ et $\overline{\Phi} = \overline{\varphi} - \overline{\varphi}_0$, l'équation (2) devient

$$\overline{\mathrm{E}} = \rho\overline{i} + j\omega\overline{\Phi}.$$

Cette équation est valable pour chaque conducteur de l'un ou de l'autre groupe, et ses solutions pour chacun des groupes ne sont liées que par l'intermédiaire de φ_0. En effet, la valeur de φ_0 étant imposée sur la ligne (L_0), celle-ci constitue pour chaque groupe vis-à-vis de l'autre un écran, analogue à celui que constitue une surface équipotentielle V_0 en électrostatique, puisque les distributions de potentiel V et de flux φ obéissent à une équation de Poisson et à des conditions aux limites qui se correspondent.

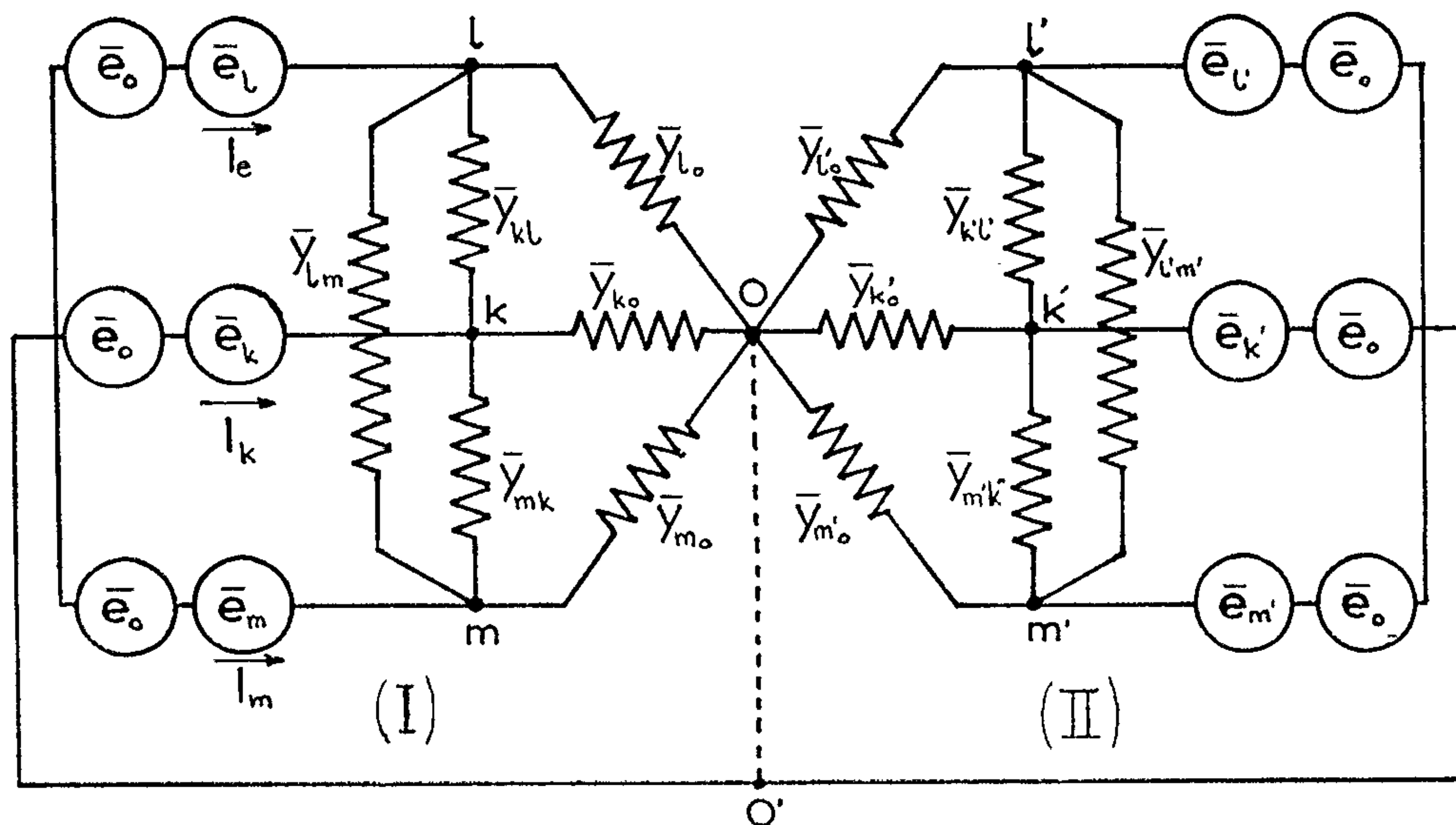


Fig. 1.

La ligne séparatrice (L_0), vis-à-vis de laquelle les deux groupes de conducteurs peuvent être aussi considérés comme images l'un de l'autre, peut être matérialisée par une nappe de courant superficielle, donc sans résistivité. La relation (2) donne alors pour la tension à lui appliquer $e_0 = j\omega\overline{\varphi}_0$, et l'intensité qui traverse cette nappe est égale à la somme des intensités qui traversent les conducteurs de celui des groupes (I) ou (II) qu'elle remplace.

Pour chacun des groupes (I) et (II), on définit alors les matrices impédances partielles $|\overline{Z}_{\mathrm{I}}|$ et $|\overline{Z}_{\mathrm{II}}|$ par rapport à φ_0, suivant

$$(5) \qquad |\overline{\mathrm{E}}_{\mathrm{I}}| = |\overline{Z}_{\mathrm{I}}|.|\overline{\mathrm{I}}_{\mathrm{I}}| \quad \text{et} \quad |\overline{\mathrm{E}}_{\mathrm{II}}| = |\overline{Z}_{\mathrm{II}}|.|\overline{\mathrm{I}}_{\mathrm{II}}|$$

auxquels correspondent les admittances définies par

$$(6) \qquad \begin{cases} |\overline{\mathrm{I}}_{\mathrm{I}}| = |\overline{\mathrm{Y}}_{\mathrm{I}}|.|\overline{\mathrm{E}}_{\mathrm{I}}| = |\overline{\mathrm{Y}}_{\mathrm{I}}|.|\overline{e} - j\omega\overline{\varphi}_0|_{\mathrm{I}} = |\overline{\mathrm{Y}}_{\mathrm{I}}|.|\overline{e} - \overline{e}_0|_{\mathrm{I}}, \\ |\overline{\mathrm{I}}_{\mathrm{II}}| = |\overline{\mathrm{Y}}_{\mathrm{II}}|.|\overline{\mathrm{E}}_{\mathrm{II}}| = |\overline{\mathrm{Y}}_{\mathrm{II}}|.|\overline{e} - j\omega\overline{\varphi}_0| = |\overline{\mathrm{Y}}_{\mathrm{II}}|.|\overline{e} - \overline{e}_0|_{\mathrm{II}}. \end{cases}$$

L'ensemble est ainsi représenté par le schéma de la figure 1 en deux étoiles k, l, m, et k', l', m', de même sommet O, qui correspondent aux deux groupes (I) et (II) et pour lesquels le courant $\overline{I}_k$ à travers la source $\overline{e}_k$ est

$$\overline{I}_k = \sum_{l \neq k} \overline{y}_{kl} (\overline{e}_k - \overline{e}_l) + \overline{y}_{k0} (\overline{e}_k - \overline{e}_0). \tag{7}$$

La branche de retour OO' traversée par le courant total, nul par hypothèse, disparaît.

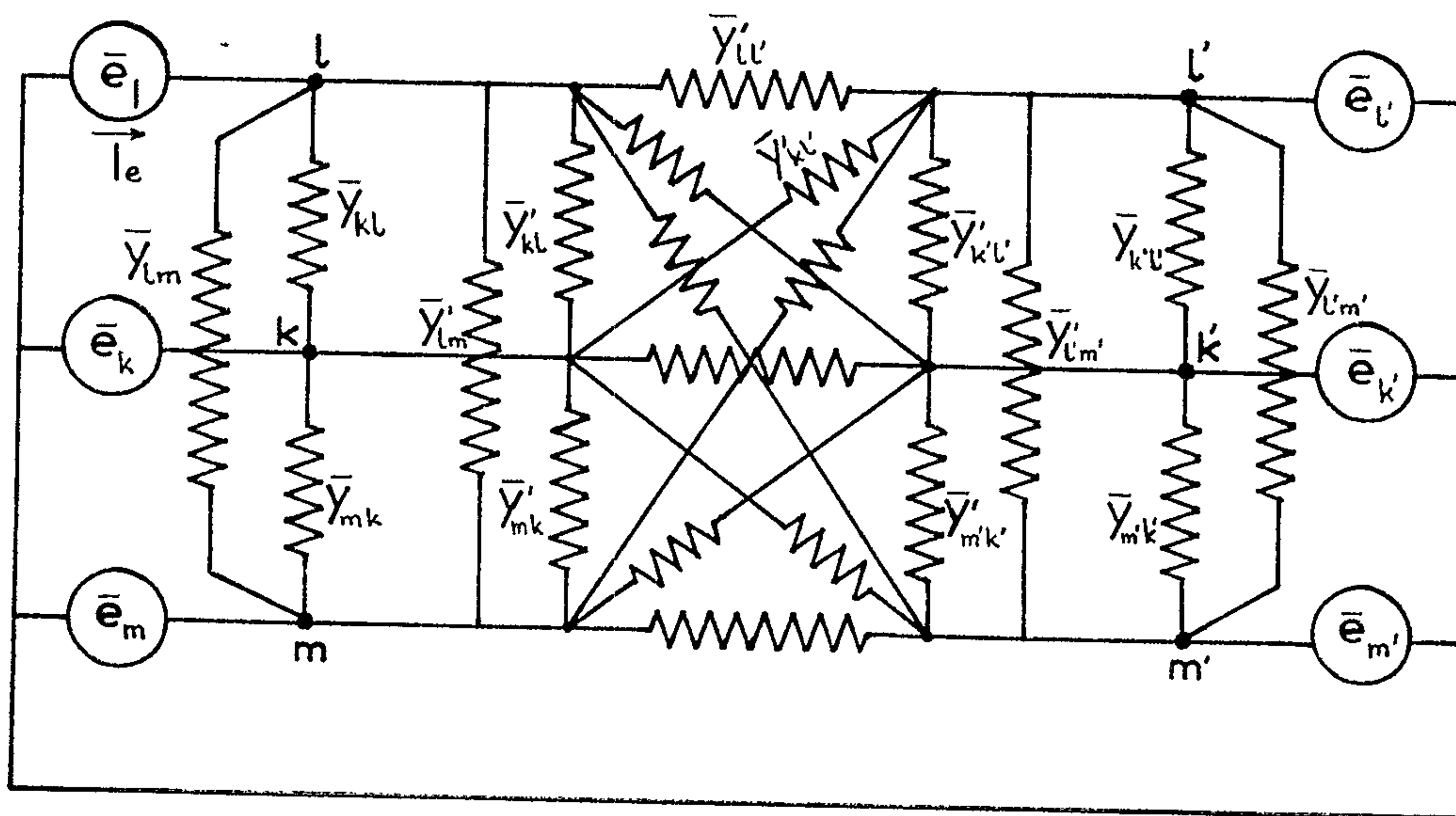


Fig. 2.

La comparaison des relations (6) et (7) donne immédiatement pour les éléments des matrices $|\overline{Y}_{\rm I}|$ ou $|\overline{Y}_{\rm II}|$

$$\overline{Y}_{{\rm I}kk} = \overline{y}_{k0} = \sum_{l \neq k} \overline{y}_{kl} \qquad \text{et} \qquad \overline{Y}_{{\rm I}kl} = -\overline{y}_{kl}. \tag{8}$$

La matrice admittance totale du système entier est alors telle que

$$|\overline{I}| = |\overline{Y}_{\rm I} + \overline{Y}_{\rm II}| . |\overline{E}|,$$

de la forme

$$|\overline{I}| = \left| \begin{array}{c|c} \overline{Y}_{\rm I} & 0 \\ \hline 0 & \overline{Y}_{\rm II} \end{array} \right| . \left| \begin{array}{c} \overline{E}_{\rm I} \\ \overline{E}_{\rm II} \end{array} \right| .$$

Pour revenir à l'impédance totale définie par (4) sans particularisation des groupes (I) et (II), il suffit d'éliminer du schéma précédent la matérialisation de la séparatrice (L_0) représentée par le centre O de l'étoile, par la transformation étoile-polygone qui fasse disparaître O.

On obtient alors le polygone de la figure 2, entre les sommets k, l, m, k', l', m' duquel sont disposées les admittances supplémentaires

$$(9) \qquad \bar{y}'_{kl} = \frac{\bar{y}_{k0}\bar{y}_{l0}}{\sum_{\mathrm{I}} \bar{y}_{k0} + \sum_{\mathrm{II}} \bar{y}_{k'0}} \qquad \text{et} \qquad \bar{y}'_{kl'} = \frac{\bar{y}_{k0}\bar{y}_{l'0}}{\sum_{\mathrm{I}} \bar{y}_{k0} + \sum_{\mathrm{II}} \bar{y}_{k'0}}.$$

Le courant $\bar{\mathrm{I}}_k$ qui traverse la source $\bar{e}_k$ dans cette disposition est

$$(10) \qquad \bar{\mathrm{I}}_k = \sum_{l} (\bar{y}_{kl} + \bar{y}'_{kl}) (\bar{e}_k - \bar{e}_l) + \sum_{l'} \bar{y}'_{kl'} (\bar{e} - \bar{e}_{l'}).$$

Les éléments de la matrice admittance $|\bar{\mathrm{Y}}| = 1/|\bar{\mathrm{Z}}|$ sont ainsi

$$(11) \qquad \bar{\mathrm{Y}}_{kl} = -\bar{y}_{kl} - \bar{y}'_{kl} = \bar{\mathrm{Y}}_{1kl} - \bar{y}_{kl} \qquad \text{et} \qquad \bar{\mathrm{Y}}_{kl'} = -\bar{y}'_{kl'}$$

respectivement pour les couples de points relatifs tous deux aux groupes (I) ou (II), et pour les couples de points relatifs à (I) et à (II).

L'admittance partielle intervient directement dans de nombreux problèmes d'électrotechnique, lorsque la ligne (L_0), imposée par la configuration des composants très perméables, sépare deux armatures, ou bien lorsque, tangente à un seul conducteur d'un des groupes (I) ou (II), elle donne $\bar{\mathrm{E}} = \rho \bar{i}_s$, $\bar{i}_s$ étant la densité de courant sur la génératrice de contact, d'où l'admittance $\bar{\mathrm{I}}/\rho \bar{i}_s$.

En outre, comme nous le montrerons dans une publication ultérieure, l'admittance partielle peut être déterminée analogiquement.

(*) Séance du 6 mai 1963.
(1) E. Gudefin et R. Husson, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3614.

(*Laboratoire d'Analogies de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique de Nancy.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Généralisation de la condition de Lorentz.*
Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

J'emploie exclusivement le système d'unités M. K. S. A. sous la forme rationalisée. Soient : V le potentiel scalaire, $\vec{A}$ le potentiel-vecteur, $\varphi^{\mu}(-V, -c\vec{A})$, le quadrivecteur potentiel électromagnétique, $J^{\mu}(\rho c, \vec{j})$, le quadrivecteur densité de courant électrique, où ρ est la densité de charge et $\vec{j}$ le vecteur densité de courant dans l'espace ordinaire. Je pose, en outre, $\varphi_{\alpha\beta} = \partial_{\alpha}\varphi_{\beta} - \partial_{\beta}\varphi_{\alpha}$ $(\partial_{\alpha} = \partial/\partial x^{\alpha})$. Les équations de Maxwell s'écrivent sous la forme tensorielle

$$\nabla_{\rho}\varphi^{*\mu\rho} = 0, \tag{1}$$

$$\nabla_{\beta} f^{\alpha\beta} = J^{\alpha}, \tag{2}$$

$\varphi^{*\mu\rho}$ étant le tenseur dual de $\varphi^{\mu\rho}$ et $f^{\alpha\beta}$ un deuxième tenseur. J'admets que les relations $\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$, $\vec{B} = \mu\vec{H}$, $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, (loi d'Ohm), sont valables dans le système propre. Il en résulte l'expression tensorielle suivante, invariante dans la transformation de Lorentz, pour un système quelconque de coordonnées curvilignes [(1), (2), (3)] :

$$f_{\alpha\beta} = \frac{1}{\mu c}\varphi_{\alpha\beta} + \frac{1 - \mu\varepsilon c^2}{\mu c}(\varphi_{\sigma\alpha} u^{\sigma} u_{\beta} - \varphi_{\sigma\beta} u^{\sigma} u_{\alpha}), \tag{3}$$

$u^{\sigma} = dx^{\sigma}/ds$ étant la vitesse d'univers.

D'ailleurs, la loi d'Ohm s'exprime, sous la forme tensorielle, par

$$J^{\alpha} - u^{\alpha}(J^{\beta} u_{\beta}) = -\sigma\varphi^{\alpha\beta} u_{\beta}. \tag{4}$$

(2), (3) et (4) nous permettent d'écrire la relation tensorielle

$$\nabla_{\beta}\varphi^{\alpha\beta} + (1 - \mu\varepsilon c^2)\nabla_{\beta}(\varphi^{\lambda\alpha} u_{\lambda} u^{\beta} - \varphi^{\lambda\beta} u_{\lambda} u^{\alpha}) + \mu c[-u^{\alpha}(J^{\lambda} u_{\lambda}) + \sigma\varphi^{\alpha\lambda} u_{\lambda}] = 0. \tag{5}$$

Supposons que, dans son système propre, le conducteur soit à l'état neutre; alors $J^{\lambda} u_{\lambda} = (J_0 u_0)_0 = 0$, et (5) devient

$$\nabla_{\beta}\varphi^{\alpha\beta} + (1 - \mu\varepsilon c^2)\nabla_{\beta}(\varphi^{\lambda\alpha} u_{\lambda} u^{\beta} - \varphi^{\lambda\beta} u_{\lambda} u^{\alpha}) + \mu\sigma c\varphi^{\alpha\lambda} u_{\lambda} = 0. \tag{6}$$

J'adopte la convention suivante : les lettres latines i, j, etc. désignent les composantes 1, 2, 3 d'espace; les lettres grecques désignent les composantes 1, 2, 3, 0 d'espace et de temps. Plaçons-nous dans le système propre, où $u_i = 0$, $u_0 = u^0 = 1$. Faisons $\alpha = i$, il vient

$$\partial_{\alpha}\varphi^{i\alpha} + (1 - \mu\varepsilon c^2)\partial_0\varphi^{0i} + \mu\sigma c\varphi^{i0} = 0 \tag{7}$$

ou

$$\partial_j\varphi^{ij} + \mu\varepsilon c^2\partial_0\varphi_{0i} + \mu\sigma c\varphi_{0i} = 0, \tag{8}$$

soit

$$(9) \qquad -\partial_j \partial^j A^i + \mu\varepsilon \frac{\partial^2 A^i}{\partial t^2} + \mu\sigma \frac{\partial A^i}{\partial t} + \partial_i(\partial_j A^j + \mu\varepsilon\, \partial_t V + \mu\sigma V) = 0,$$

ou, en expression vectorielle ordinaire

$$(10) \qquad \Delta\vec{A} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \overrightarrow{\text{grad}}\left(\text{div}\vec{A} + \mu\varepsilon \frac{\partial V}{\partial t} + \mu\sigma V\right) = 0.$$

Dans (6), faisons maintenant $\alpha = 0$, en demeurant dans le système propre. Il vient $\nabla_i \varphi^{0i} = 0$, qui équivaut à

$$(11) \qquad \Delta V = -\frac{\partial}{\partial t} \text{div}\,\vec{A} = \mu\varepsilon \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} + \mu\sigma \frac{\partial V}{\partial t}.$$

Si, comme nous l'avons proposé, dans une Note antérieure ([4]), à la suite de plusieurs auteurs, on généralise la relation de Lorentz, sous la forme

$$(12) \qquad \text{div}\,\vec{A} + \mu\varepsilon \frac{\partial V}{\partial t} + \mu\sigma V = 0,$$

non relativiste, et valable seulement dans le système propre, il en résulte, en vertu de (10) et (12), les équations de propagation des potentiels

$$(13) \qquad \Delta\vec{A} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 0,$$

$$(14) \qquad \Delta V - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial V}{\partial t} = 0,$$

qui deviennent, en régime sinusoïdal

$$(15) \qquad \Delta\vec{A} + k^2 \vec{A} = 0,$$

$$(16) \qquad \Delta V + k^2 V = 0,$$

auxquelles satisfait le potentiel-vecteur élémentaire (non relativiste)

$$d\vec{A} = \frac{\mu}{4\pi} \frac{e^{-ikr}}{r} d\vec{l}.$$

L'équation tensorielle (5) réunit la condition de Lorentz, sous la forme (12), et les équations (13) et (14) de propagation des potentiels.

([1]) PHAM MAU QUAN, *Journal of rational mechanics and analysis*, 5, n° 3, 1956, p. 473-538.

([2]) PHAM MAU QUAN, *Archive for rational mechanics and analysis*, 1, n° 1, 1957, p. 54-60.

([3]) M.-A. TONNELAT, *Les principes de la théorie électromagnétique et de la relativité*, 1953, p. 210-212.

([4]) P. POINCELOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1986.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Mesure des temps de relaxation spin-réseau dans le cas d'un élargissement inhomogène de la raie. Application aux charbons.* Note (*) de MM. **Jacques Pescia** et **Jacques Hervé**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Introduction.* — Nous décrivons ici une extension de notre méthode de mesure des temps de relaxation T_1 par modulation du facteur de saturation et détection de la variation d'aimantation le long du champ directeur ([1]). Nous l'avions utilisée jusqu'ici ([2]) à l'étude des raies dont l'élargissement est du type homogène, c'est-à-dire provient uniquement d'interactions mutuelles entre les spins soumis à la résonance. Nous envisageons maintenant le cas de raies dont l'élargissement est inhomogène, c'est-à-dire résulte de causes extérieures au système de spins résonnant (interaction hyperfine, champ locaux inhomogènes, anisotropie, etc.). Nous donnons successivement le calcul du signal dans ce cas, puis la méthode expérimentale pour déduire T_1 de ce signal, enfin le résultat d'expériences sur des charbons à raie inhomogène.

2. *Calcul du signal.* — Nous considérons le système comme formé d'un ensemble de « paquets de spins ». Chaque paquet donne une raie homogène caractérisée par une pulsation de résonance ω_0. L'élargissement inhomogène de la raie globale sera caractérisé par une distribution $g(\omega_0)$ de ces pulsations.

Le signal donné par le paquet de spins de pulsation ω_0 est, d'après le calcul de la référence ([2]) :

$$(1)\quad s(\Omega, \omega-\omega_0) = -2m\,M_0\,a\left(1+j\frac{\Omega T_2}{2}\right)j\Omega \times \frac{1+\dfrac{T_2^2(\omega-\omega_0)^2}{1+j\Omega T_2}}{\left[a+(1+j\Omega T_1)\left(1+j\Omega T_2+\dfrac{T_2^2(\omega-\omega_0)^2}{1+j\Omega T_2}\right)\right]\left[1+a+T_2^2(\omega-\omega_0)^2\right]},$$

où

T_1 est le temps de relaxation spin-réseau;

T_2 est le temps de relaxation spin-spin, caractérisant la largeur *homogène* du paquet de spins;

m est le taux de modulation;

M_0 est le moment magnétique macroscopique;

a est le facteur de saturation $(\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)$;

ω est la pulsation du champ radiofréquence;

Ω est la pulsation de la modulation.

Le signal du système total sera

$$S(\Omega, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\Omega, \omega-\omega_0)\, g(\omega_0)\, d\omega_0.$$

Nous supposerons l'élargissement nettement inhomogène, c'est-à-dire que la largeur $1/T_2$ d'un paquet est faible par rapport à la largeur de la raie globale. On peut alors écrire :

$$S(\Omega, \omega) = g(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} s(\Omega, \omega - \omega_0)\, d\omega_0.$$

Un calcul par la méthode des résidus conduit à

$$S(\Omega, \omega) = -2\pi \frac{m M_0}{T_2} g(\omega) f(\Omega),$$

avec

$$f(\Omega) = \frac{a j\Omega\left(1 + j\frac{\Omega T_2}{2}\right)}{a(1 + j\Omega T_2) + (1 + j\Omega T_1)[2j\Omega T_2 - a - (\Omega T_2)^2]} \times \left\{ \frac{-a + j\Omega T_2}{(1+a)^{\frac{1}{2}}} + \frac{a - \Omega^2 T_1 T_2 + j\Omega T_2}{\left[a\frac{1 + j\Omega T_1}{1 + j\Omega T_2} + (1 + j\Omega T_1)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \right\}. \tag{2}$$

Dans notre spectrographe ([3]), le signal subit une détection linéaire d'amplitude, de sorte que le signal détecté est proportionnel à $|f(\Omega)|$. La figure 1 représente l'allure des variations de cette quantité en fonction de Ω. L'ordonnée de l'asymptote est

$$f_\infty = \frac{a}{2T_1}\left[\frac{1}{(1+a)^{\frac{1}{2}}} + 1\right]. \tag{3}$$

La tangente à l'origine a pour pente $a(a+2)/2(1+a)^{3/2}$ et coupe l'asymptote au point d'abscisse :

$$\Omega_c = \frac{1}{T_1}\left[1 + (a+1)^{\frac{1}{2}}\right]\frac{a+1}{a+2}. \tag{4}$$

3. *Méthode expérimentale.* — Le but essentiel de notre méthode est la détermination de T_1. On mesurera Ω_c pour différentes valeurs du facteur de saturation (*fig.* 2) et l'on extrapolera pour $a = 0$ (c'est-à-dire pour une puissance radiofréquence nulle). D'ailleurs, pour les très faibles valeurs de a, le signal s'écrit simplement :

$$|f(\Omega)| = a\left|\frac{j\Omega}{1 + j\Omega T_1}\right| = a\frac{\Omega}{[1 + (\Omega T_1)^2]^{\frac{1}{2}}}$$

et T_1 se déduit immédiatement de ce signal. Ainsi la détermination de T_1 sera précise puisqu'elle ne résulte que de mesures de fréquences. Par contre, la mesure de T_1 par la méthode de saturation qui résulte d'une mesure de champ radiofréquence est beaucoup moins précise.

Accessoirement notre méthode permet de déterminer le T_2 intrinsèque d'un paquet de spin car au voisinage de $a = 0$,

$$\Omega_c - \frac{1}{T_1} \approx \frac{3}{4}\frac{a}{T_1} = \frac{3}{4}(\gamma H_1)^2 T_2.$$

D'où l'on déduit T_2 si l'on connaît l'amplitude H_1 du champ R. F. Néanmoins, cette détermination de T_2 est assez indirecte et ne sera pas aussi précise que la méthode de passage rapide ([1]).

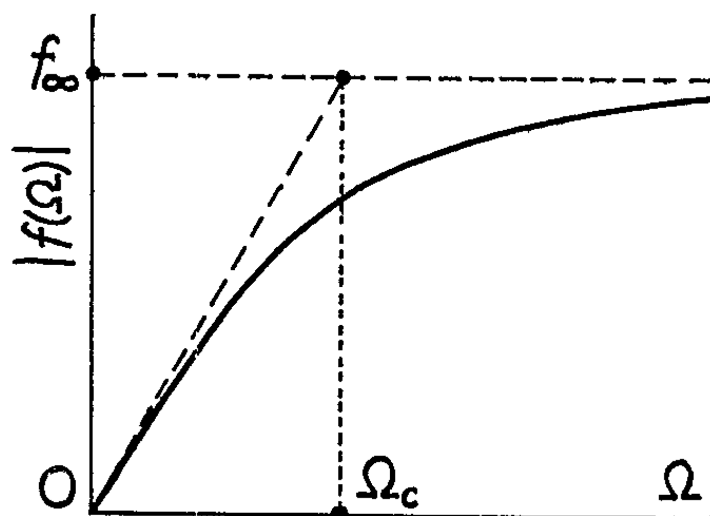


Fig. 1. — Allure des variations de $|f(\Omega)|$ d'après la formule (2).

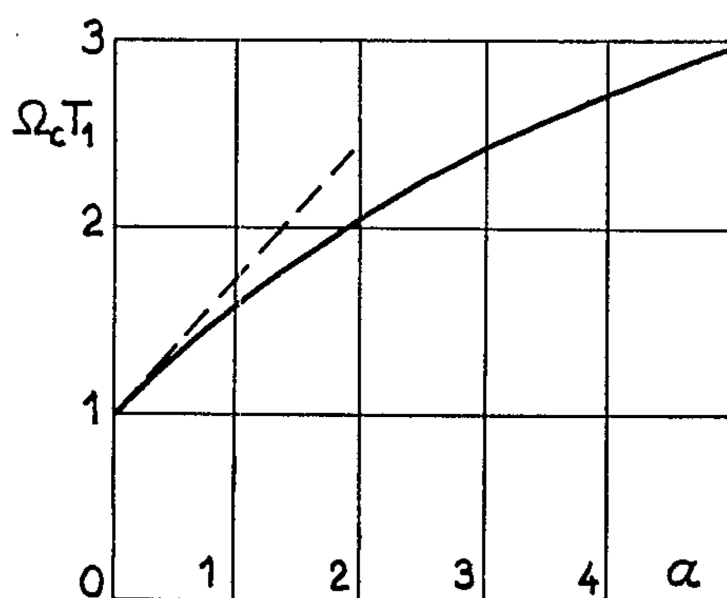


Fig. 2. — Variation de Ω_c en fonction du facteur de saturation a.

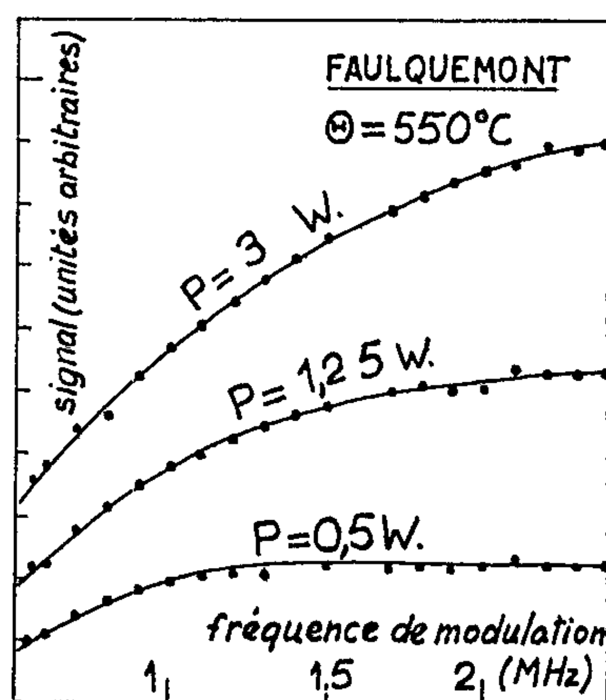


Fig. 3. — Signal détecté en fonction de la fréquence de modulation.

4. *Étude des charbons.* — De nombreuses expériences ont montré que la raie de résonance électronique de certains charbons a une largeur inhomogène. Nous avons donc choisi une série de ces charbons pour éprouver notre théorie. Il s'agit de charbons naturels (mines de Faulquemont) carbonisés respectivement aux températures suivantes : 300, 400, 550 et

600°C. Les échantillons sont en contact avec l'air libre de sorte qu'ils contiennent la quantité d'oxygène imposée par la pression atmosphérique.

Nous avons mesuré le signal en fonction de la fréquence de modulation pour trois puissances différentes. Les mesures ont été effectuées sur les quatre échantillons décrits ci-dessus et la figure 3 donne le résultat pour le Faulquemont 550°. On remarque que l'allure de ces courbes est conforme aux prévisions de notre théorie (*fig.* 1). Pour chaque valeur de la puissance, nous avons déterminé la pulsation Ω_c et nous l'avons reportée sur la figure 4.

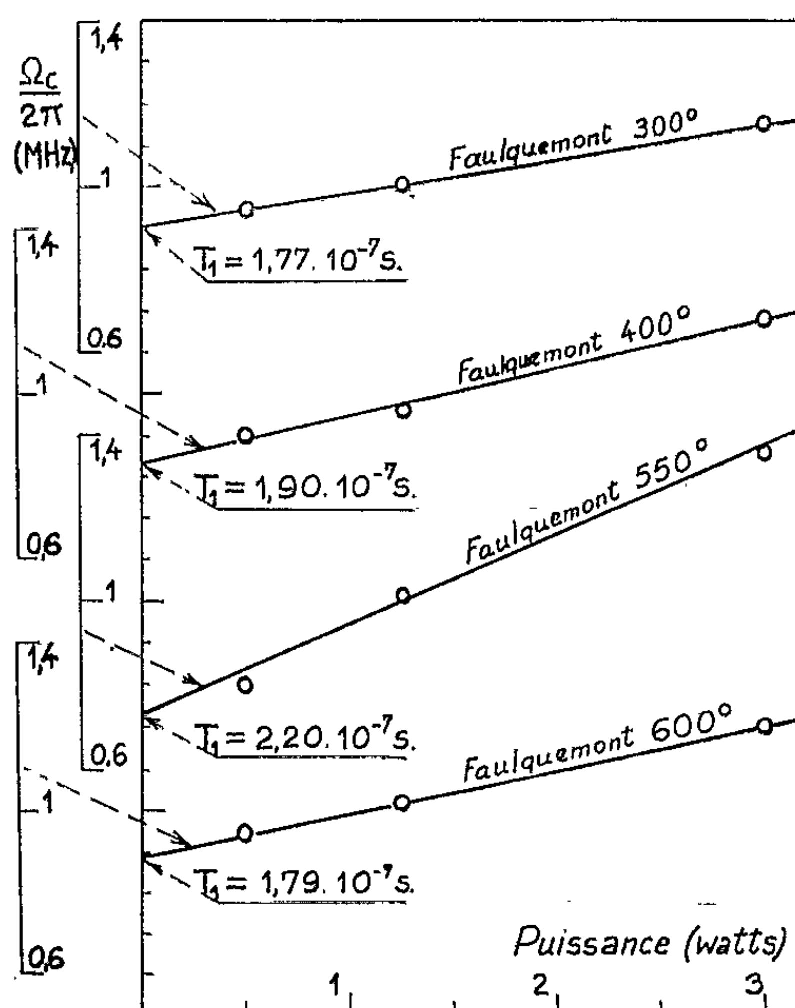


Fig. 4. — Fréquence caractéristique $\Omega_c/2\pi$ en fonction de la puissance du spectrographe. Détermination du T_1 des quatre charbons.

En extrapolant ces courbes pour une puissance nulle, nous déterminons le temps de relaxation spin-réseau T_1. Les valeurs de T_1 ainsi déterminées pour les différents charbons sont portées sur la figure 4. La précision évaluée d'après la dispersion des points de la figure 4, est de 4 %.

4. *Conclusion.* — Nous avons donné la théorie de notre méthode de mesure des temps de relaxation spin-réseau pour des raies inhomogènes. L'étude des charbons nous a permis de vérifier la validité de cette théorie. Dans une prochaine publication, nous donnerons l'interprétation physique du résultat de nos mesures sur les charbons et notamment de la variation de T_1 avec la température de carbonisation.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) J. Hervé et J. Pescia, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 665.
(2) J. Hervé et J. Pescia, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2926.
(3) J. Pescia, *Arc. Sc.*, fasc. sp. 1960, p. 350.
(4) J. G. Théobald, *Thèse*, Besançon, 1962.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Un spectrographe hyperfréquence pour l'étude de substances irradiées.* Note (*) de MM. **Robert Adde** et **Pierre Petit**, présentée par M. Louis de Broglie.

Description d'un appareillage dans lequel l'échantillon peut être simultanément irradié et soumis à la résonance paramagnétique électronique. L'irradiation est effectuée avec un accélérateur d'électrons et la résonance électronique est détectée par un spectrographe opérant dans la bande 3 cm.

L'étude par la résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) de substances irradiées s'effectue en général en deux étapes faisant appel à des techniques très différentes : d'abord irradiation du spécimen, puis observation du spectre. A température ordinaire, les vitesses de recombinaison des défauts sont souvent trop grandes pour permettre leur étude par de tels dispositifs, par suite du temps qui s'écoule entre les deux opérations. Il est de plus malaisé de faire des études de cinétique d'accumulation et de recuit.

Irradiation (*fig.* 1). — L'accélérateur réalisé au laboratoire ([1]) est du type linéaire à onde progressive. Il fournit un faisceau d'électrons d'énergie maximale 2 MeV, sous forme d'impulsions de largeur 1 μs et de fréquence de répétition 400.

Un analyseur de vitesse permet d'obtenir un faisceau homocinétique d'électrons. Celui-ci entre alors dans un canal axial (1) percé dans une des pièces polaires (2) de l'électroaimant du spectrographe, puis émerge de l'enceinte à vide à travers une feuille d'aluminium de 20 μ (3), près de la cavité de mesure (4) afin de limiter la dispersion du faisceau dans l'air. Il traverse une chambre d'ionisation étalonnée (5) qui mesure le courant d'électrons, puis excite l'échantillon (6) étudié dans la cavité. La section de faisceau utile dans la cavité est 15 mm^2. On obtient pour une énergie de 1,5 MeV, un courant moyen de 0,7 μA soit, en admettant que toute l'énergie du faisceau est absorbée par l'échantillon, une dose de 10^5 rad/s.

Champ directeur H_0. — L'électroaimant, dont l'alimentation est stabilisée en courant à 3.10^{-5} près ([2]), donne un champ de 3 500 gauss. L'inhomogénie due au canal polaire a été réduite dans la zone utile à 0,2 gauss/cm par l'adjonction de bobines de compensation (7). Le champ magnétique est mesuré au moyen d'une sonde à résonance nucléaire (8) utilisant la raie des protons de l'eau. La sonde étant légèrement décentrée par rapport à l'échantillon, une correction est nécessaire. Au champ continu H_0, on superpose un champ de balayage alternatif (24 ou 50 Hz) d'amplitude 10 gauss au maximum, et un champ de balayage lent en dent de scie (150 gauss au maximum).

Champ hyperfréquence H_1. — Il est produit par un klystron 2 *k* 25 thermostaté par bain d'huile et stabilisé en fréquence par un discriminateur

du type Pound qui asservit sa fréquence à celle de la cavité de mesure (*fig.* 2). On enregistre ainsi un signal d'absorption pure, la fréquence du klystron étant toujours rigoureusement égale à la fréquence de résonance de la cavité, si le réglage est correct. Le bruit de fond hyperfréquence est

Fig. 1.

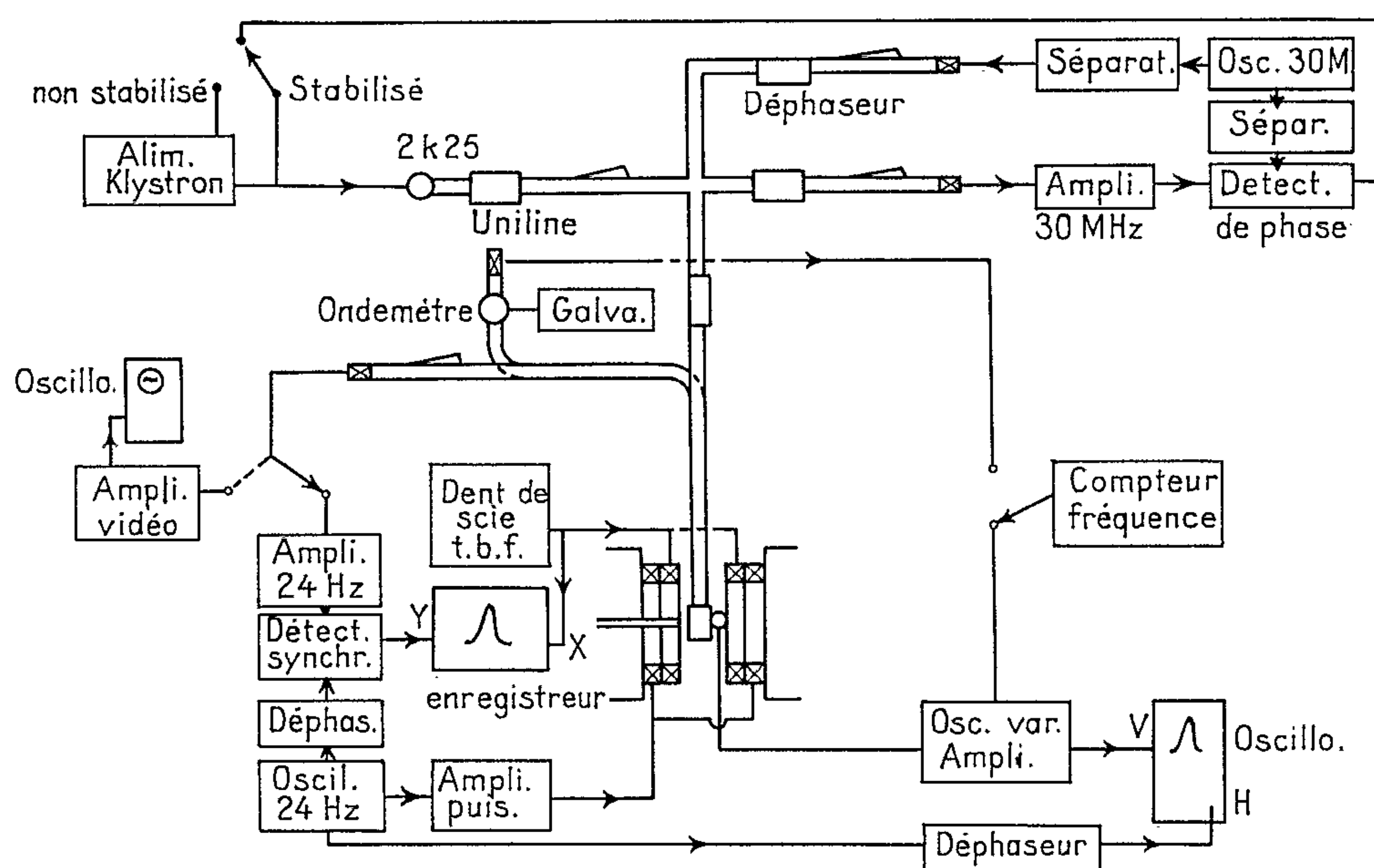


Fig. 2.

alors minimal. La stabilité en fréquence est supérieure à 10^{-5} par heure. La fréquence mesurée par un ensemble oscillateur de transfert compteur électronique est connue à 10^{-6} près.

Cavité de mesure (*fig.* 1). — Elle est du type rectangulaire et opère sur le mode TE 012. Vide, sa fréquence de résonance est 9 600 MHz. L'iris de

couplage réglable (9) permet d'avoir facilement la sensibilité optimale. Le coefficient de surtension en charge est alors 3 500. L'échantillon est fixé à un fil métallique fin, maintenu perpendiculaire au champ H_0, qui sert d'axe de rotation pour l'étude des spectres anisotropes. L'araldite et la cire à cacheter qui ne présentent, après irradiation, qu'un spectre de R.P.E. d'intensité négligeable, servent à fixer l'échantillon. La température de celui-ci est réglable. On peut ainsi travailler à basse température (80°K) en faisant circuler dans la cavité un courant variable d'azote refroidi. La température obtenue est mesurée par un thermocouple placé au voisinage immédiat de l'échantillon.

Détection. — L'onde réfléchie par la cavité est détectée par un cristal à faible bruit 1 N 23 F. Nous utilisons deux dispositifs classiques de balayage et observation du spectre; soit observation des raies à l'oscilloscope avec un champ de modulation à 50 Hz et amplification B. F. large bande (sensibilité de 10^{15} centres $\times$ gauss); soit balayage étroit (24 Hz) et détection synchrone. Le cristal détecteur attaque un amplificateur sélectif de gain 10^5 et de bande passante 2 Hz. On obtient la dérivée du signal de résonance sur un enregistreur XY. On peut ainsi détecter 10^{13} centres $\times$ gauss (soit 0,03 μg de diphénylpicrylhydrazil; constante de temps de 10 s).

Conclusion. — L'accélérateur linéaire à électrons qui constitue une source d'irradiation intense (10^5 rad/s) permet d'obtenir des concentrations en défauts rapidement décelables avec un spectrographe sensible. On peut réaliser deux catégories d'études :

— Soit sur la structure des défauts qui exigent des mesures précises du facteur de décomposition spectroscopique *g* et des constantes d'interaction hyperfines. Comme il faut opérer avec un très grand rapport signal/bruit, une irradiation assez longue (30 mn) est nécessaire pour avoir un nombre de centres suffisant. On irradie puis observe le spectre avec un balayage lent. Nous étudions ainsi actuellement le nitrate de sodium ([3]).

— Soit des études de cinétiques d'accumulation et de recuit. Les spectres sont décelables après 30 s d'irradiation ou moins, surtout à basse température ou les centres sont piégés. Le spectre est balayé rapidement à intervalles réguliers pendant l'irradiation.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) R. ADDE, *Thèse 3e cycle*, Paris.
(2) M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 205.
(3) R. ADDE et P. PETIT, *Comptes rendus*, 256, 1963 (à paraître).

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Développement en harmoniques sphériques du terme de collision de l'équation de Fokker-Planck.* Note (*) de MM. **Pierre Bertrand**, **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette Note porte sur la détermination approchée des fonctions de distribution des particules chargées d'un gaz ionisé par développement limité en harmoniques sphériques dans l'espace des vitesses. On montre comment cette méthode peut être appliquée au cas des gaz fortement ionisés grâce à l'étude systématique d'un opérateur bilinéaire du terme de collision de l'équation de Fokker-Planck.

Considérons pour simplifier le cas d'un gaz constitué uniquement de particules chargées. Dans l'hypothèse des collisions binaires, il a été montré [1] que l'équation de Fokker-Planck pour la fonction de distribution $f_\alpha(\vec{r}, \vec{v}, t)$ des particules d'espèce α pouvait s'écrire

$$(1)\qquad \frac{\mathcal{D} f_\alpha}{\mathcal{D} t} = \sum_\beta \Gamma_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}[f_\alpha, f_\beta].$$

Le premier membre de cette équation est identique au premier membre de l'équation de Boltzmann. Au second membre $\Gamma_{\alpha\beta}$ désigne la constante $(4\pi Z_\alpha^2 Z_\beta^2 e^4 \operatorname{Log}\Lambda)/m_\alpha^2$ et $K_{\alpha\beta}$ l'opérateur bilinéaire défini par

$$(2)\qquad K_{\alpha\beta}[\varphi, \psi] = -\frac{m_\alpha + m_\beta}{m_\beta} \vec{\nabla}_v . \left[\varphi \vec{\nabla}_v G(\psi)\right] + \frac{1}{2}\left(\vec{\nabla}\vec{\nabla}\right) : \left[\varphi\left(\vec{\nabla}\vec{\nabla}\right) H(\psi)\right],$$

G et H désignant les opérateurs linéaires

$$(3)\qquad G(\psi) = \int \frac{\psi(\vec{v}')}{|\vec{v} - \vec{v}'|} d\vec{v}'; \qquad H(\psi) = \int \psi(\vec{v}') |\vec{v} - \vec{v}'| d\vec{v}'.$$

Le développement en harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta\varphi)$ du premier membre de (1) ayant déjà été fait [(2), (3)], nous nous limiterons à l'étude des développements des termes $K_{\alpha\beta}$. D'après leur définition (3), les opérateurs G et H commutent avec les opérateurs de rotation et admettent par conséquent les Y_l^m pour fonctions propres. On peut montrer que :

$$(4)\qquad G[a(v) Y_l^m(\theta\varphi)] = \frac{4\pi}{2l+1}\left[\int_0^v \frac{v'^{l+2}}{v^{l+1}} a(v')\, dv' + \int_v^\infty \frac{v^l}{v'^{l-1}} a(v')\, dv'\right] Y_l^m,$$

$$(5)\qquad H[a(v) Y_l^m(\theta\varphi)] = -\frac{4\pi}{4l^2-1}\left[\int_0^v a(v') \frac{v'^{l+2}}{v^{l-1}}\left(1 - \frac{2l-1}{2l+3}\frac{v'^2}{v^2}\right) dv' + \int_v^\infty a(v') \frac{v^l}{v'^{l-3}}\left(1 - \frac{2l-1}{2l+3}\frac{v^2}{v'^2}\right) dv'\right] Y_l^m.$$

Par suite, dans le cas où les fonctions φ et ψ peuvent être approchées par des développements ne comportant qu'un nombre fini de termes (seul

cas où la méthode présente un intérêt)

$$(6)\qquad \varphi^{(\mathrm{L})} = \sum_{\substack{l<\mathrm{L}\\ |m|\leq l}} \varphi_{lm}(\rho)\,\mathrm{Y}_l^m(\theta\varphi), \qquad \psi^{(\mathrm{L})} = \sum_{\substack{l<\mathrm{L}\\ |m|\leq l}} \psi_{lm}(\rho)\,\mathrm{Y}_l^m(\theta\varphi),$$

aucune difficulté de principe ne s'oppose à l'établissement du développement correspondant de $\mathrm{K}_{\alpha\beta}[\varphi^{(\mathrm{L})}, \psi^{(\mathrm{L})}]$. Pour effectuer pratiquement les calculs, il est commode de passer des développements en $\mathrm{Y}_l^m(\theta\varphi)$ aux développements en puissances tensorielles de $\vec{\rho}$:

$$\begin{aligned}
\varphi(\vec{\rho}) &= \varphi_0(\rho) + \vec{\varphi}_1(\rho).\vec{\rho} + \vec{\vec{\varphi}}_2(\rho):(\vec{\rho}\,\vec{\rho}) + \ldots,\\
\mathrm{G}(\psi) &= g_0(\rho) + \vec{g}_1(\rho).\vec{\rho} + \ldots,\\
\mathrm{H}(\psi) &= h_0(\rho) + \vec{h}_1(\rho).\vec{\rho} + \ldots.
\end{aligned}$$

Ainsi pour $\mathrm{L} = 2$ dans (6), les calculs donnent

$$\begin{aligned}
\mathrm{K}_{\alpha\beta}[\varphi^{(2)}, \psi^{(2)}] = -\frac{m_\alpha + m_\beta}{m_\beta}\Bigg\{ & \left(\varphi'_0 g'_0 + \frac{2}{\rho}\varphi_0 g'_0 + \varphi_0 g''_0 + \vec{\varphi}_1.\vec{g}_1\right)\\
& + \vec{\rho}.\Bigg[\frac{1}{\rho}\varphi'_0\vec{g}_1 + \left(\varphi'_0 + \frac{4}{\rho}\varphi_0\right)\vec{g}'_1\\
& \qquad + \varphi_0\vec{g}''_1 + \left(\frac{3}{\rho}g'_0 + g''_0\right)\vec{\varphi}_1 + g'_0\vec{\varphi}'_1\Bigg]\\
& + (\vec{\rho}\,\vec{\rho}):\left[\frac{5}{\rho}(\vec{\varphi}_1\vec{g}'_1) + \frac{1}{\rho}(\vec{\varphi}'_1\vec{g}_1) + (\vec{\varphi}'_1\vec{g}'_1) + (\vec{\varphi}_1\vec{g}''_1)\right]\Bigg\}\\
+ \frac{1}{2}\Bigg\{ & -\frac{2}{\rho^2}\varphi'_0 h'_0 + \left(\frac{4}{\rho}\varphi'_0 + \varphi''_0\right)h''_0 + \left(\frac{4}{\rho}\varphi_0 + 2\varphi'_0\right)h'''_0 + \varphi_0 h''''_0\\
& + 2\vec{\varphi}_1.\vec{h}''_1 + \left(2\vec{\varphi}'_1 + \frac{8}{\rho}\vec{\varphi}_1\right).\vec{h}'_1\\
& + \vec{\rho}.\Bigg[\left(h''''_0 + \frac{6}{\rho}h'''_0 + \frac{4}{\rho^2}h''_0 - \frac{4}{\rho^3}h'_0\right)\vec{\varphi}_1\\
& \qquad + \left(2h'''_0 + \frac{6}{\rho}h''_0 - \frac{2}{\rho^2}h'_0\right)\vec{\varphi}'_1 + h''_0\vec{\varphi}''_1\\
& \qquad + \left(-\frac{8}{\rho^3}\varphi_0 + \frac{2}{\rho^2}\varphi'_0 + \frac{2}{\rho}\varphi''_0\right)\vec{h}'_1\\
& \qquad + \left(\frac{8}{\rho^2}\varphi_0 + \frac{10}{\rho}\varphi'_0 + \varphi''_0\right)\vec{h}''_1 + \left(\frac{8}{\rho}\varphi_0 + 2\varphi'_0\right)\vec{h}'''_1 + \varphi_0\vec{h}''''_1\Bigg]\\
& + (\vec{\rho}\,\vec{\rho}):\Bigg\{\left[\left(\frac{4}{\rho^2}\vec{\varphi}'_1 + \frac{2}{\rho}\vec{\varphi}''_1 - \frac{16}{\rho^3}\vec{\varphi}_1\right)\vec{h}'_1\right]\\
& \qquad + \left[\left(\frac{16}{\rho^2}\vec{\varphi}_1 + \frac{12}{\rho}\vec{\varphi}'_1 + \vec{\varphi}''_1\right)\vec{h}''_1\right]\\
& \qquad + \left[\left(\frac{10}{\rho}\vec{\varphi}_1 + 2\vec{\varphi}'_1\right)\vec{h}'''_1\right] + (\vec{\varphi}_1\vec{h}''''_1)\Bigg\}\Bigg\}.
\end{aligned}$$

Connaissant le développement de $\mathrm{K}_{\alpha\beta}[\varphi, \psi]$ en fonction des coefficients des développements de φ et ψ, nous pouvons envisager de résoudre (1) :

a. soit directement par résolution du système d'équations non linéaires obtenu par développement en $\mathrm{Y}_l^m(\theta\varphi)$ des deux membres de (1);

b. soit après avoir opéré une transformation sur (1) conduisant à une simplification. En particulier, nous montrerons dans une prochaine publi-

cation comment l'utilisation simultanée d'une méthode de linéarisation et d'un développement en harmoniques sphériques permet de retrouver sous forme générale les résultats classiques [(2), (4), (5)].

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) M. ROSENBLUTH, MAC DONALD et JUDD, *Phys. Rev.*, 107, n° 1, 1957, p. 1.

(2) W. P. ALLIS, *Handbuch der Physik*, 21, 1956, p. 383-444.

(3) R. JANCEL et TH. KAHAN, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 35 et 804.

(4) L. SPITZER et coll., *Phys. Rev.*, 80, n° 2, 1950, p. 230; 89, n° 5, 1953, p. 977.

(5) R. HWA, *Phys. Rev.*, 110, n° 2, 1958, p. 307.

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Dispositif de régulation de la puissance d'un moteur asynchrone à vitesse variable.* Note (*) de M. **César Curie**, transmise par M. Léopold Escande.

On sait qu'il est possible d'affecter à un moteur à courant continu, alimenté par un redresseur contrôlé, une caractéristique de fonctionnement, dite à « puissance constante ». L'auteur expose un nouveau procédé, permettant de donner à un moteur asynchrone, à vitesse variable, la même caractéristique à « puissance constante », sans prise de vitesse mécanique [1].

Une génératrice tachymétrique, à excitation séparée, habituellement montée sur l'arbre d'un moteur, fournit une force électromotrice E, susceptible d'indiquer la puissance développée par le moteur, à la condition que son courant d'excitation soit fourni par une tension-image du couple-moteur. En effet, $E = nN\Phi_g$, si Φ_g prend la forme $\Phi_g = KI_M$, et si l'excitation du moteur est constante, on peut écrire

$$\Phi_g = KC, \qquad \text{d'où} \qquad E = nNKC$$

ou encore

$$E = K'NC = K''P, \tag{1}$$

Il suffit, alors, d'opposer E à une tension de référence représentant la puissance demandée et qu'on maintiendra constante, pour obtenir la marche à puissance constante. L'écart de puissance, qui en résulte, commande un amplificateur de régulation, contrôlant les tubes d'un convertisseur.

Dans l'application, qui fait l'objet de la présente Note, la génératrice tachymétrique est entraînée par un moteur synchrone, alimenté par les phases du rotor, du moteur asynchrone étudié. La vitesse du moteur synchrone, ainsi que la f. é. m., de la génératrice tachymétrique, sont liées à la pulsation du courant rotorique, donc au glissement du moteur principal.

Il suffit, dès lors, de remarquer, qu'en fonction de la vitesse du moteur asynchrone, la f. é. m. de la génératrice tachymétrique, s'écrit

$$E = E_0(1 - kN) \tag{2}$$

(N étant la vitesse du moteur et E_0 la tension de la G. T. pour $N = 0$).

Il est aisé de démontrer que, pour un moteur asynchrone, à bagues, le courant rotorique représente avec une bonne approximation, le couple du moteur, alimenté sous tension constante. L'utilisation d'un capteur de courant, intercalé dans le circuit du convertisseur, qui contrôle le moteur, suffit à produire une tension V_c, image du couple. Cette tension alimente, enfin, les inducteurs de la G. T., tel qu'il est exposé dans le schéma de la figure 1.

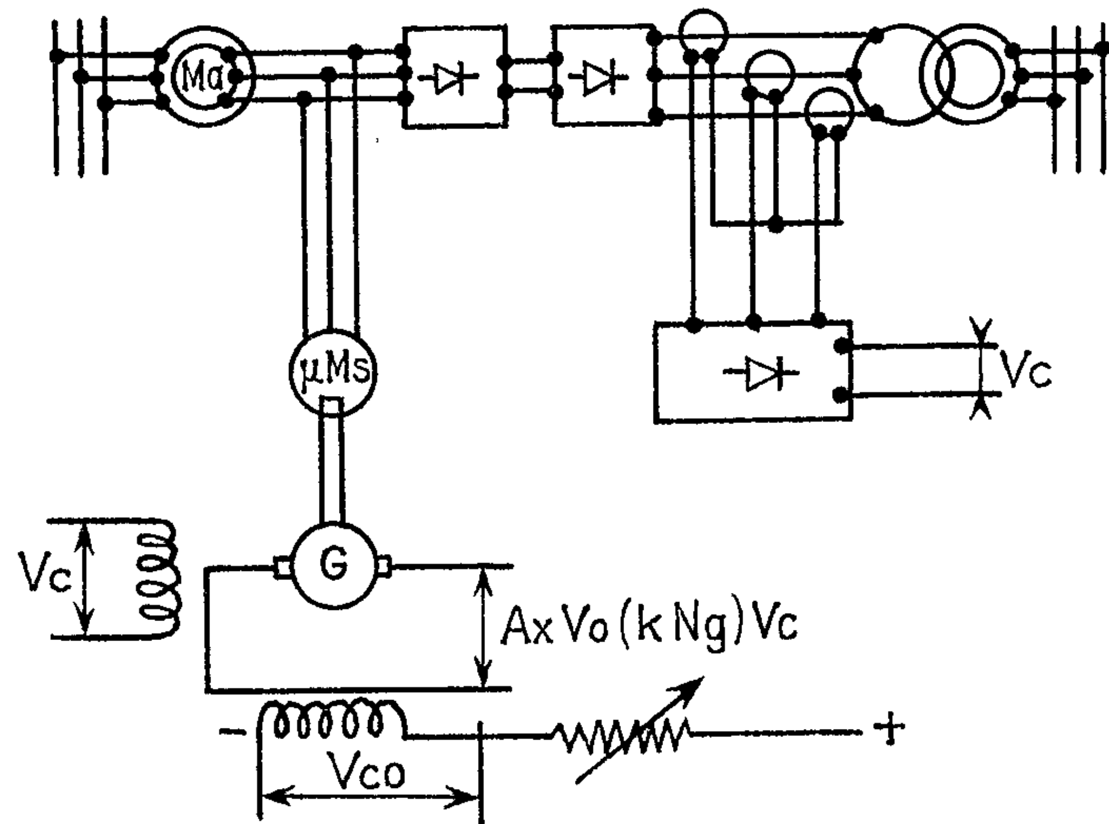


Fig. 1.

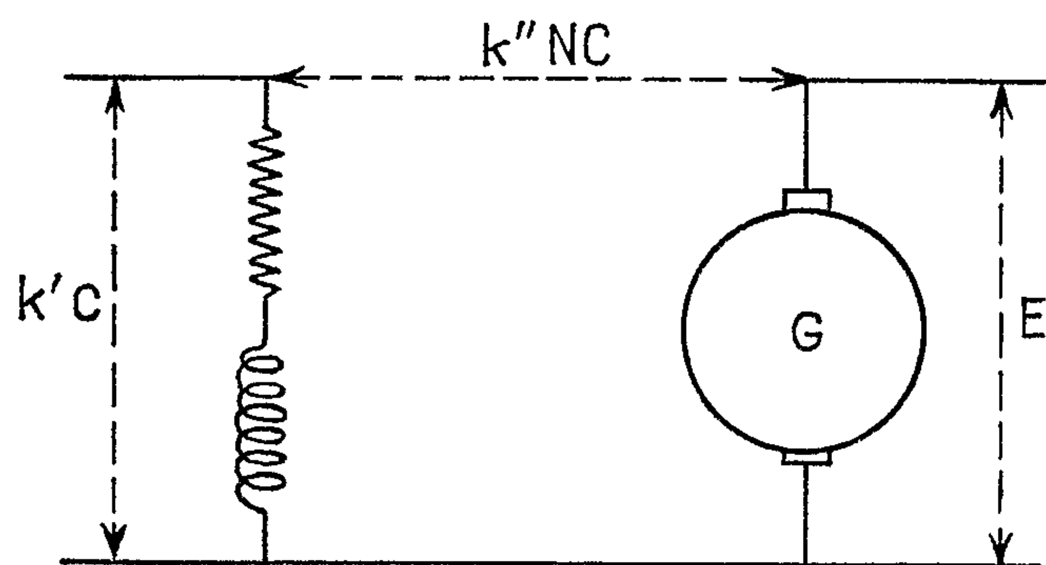


Fig. 2.

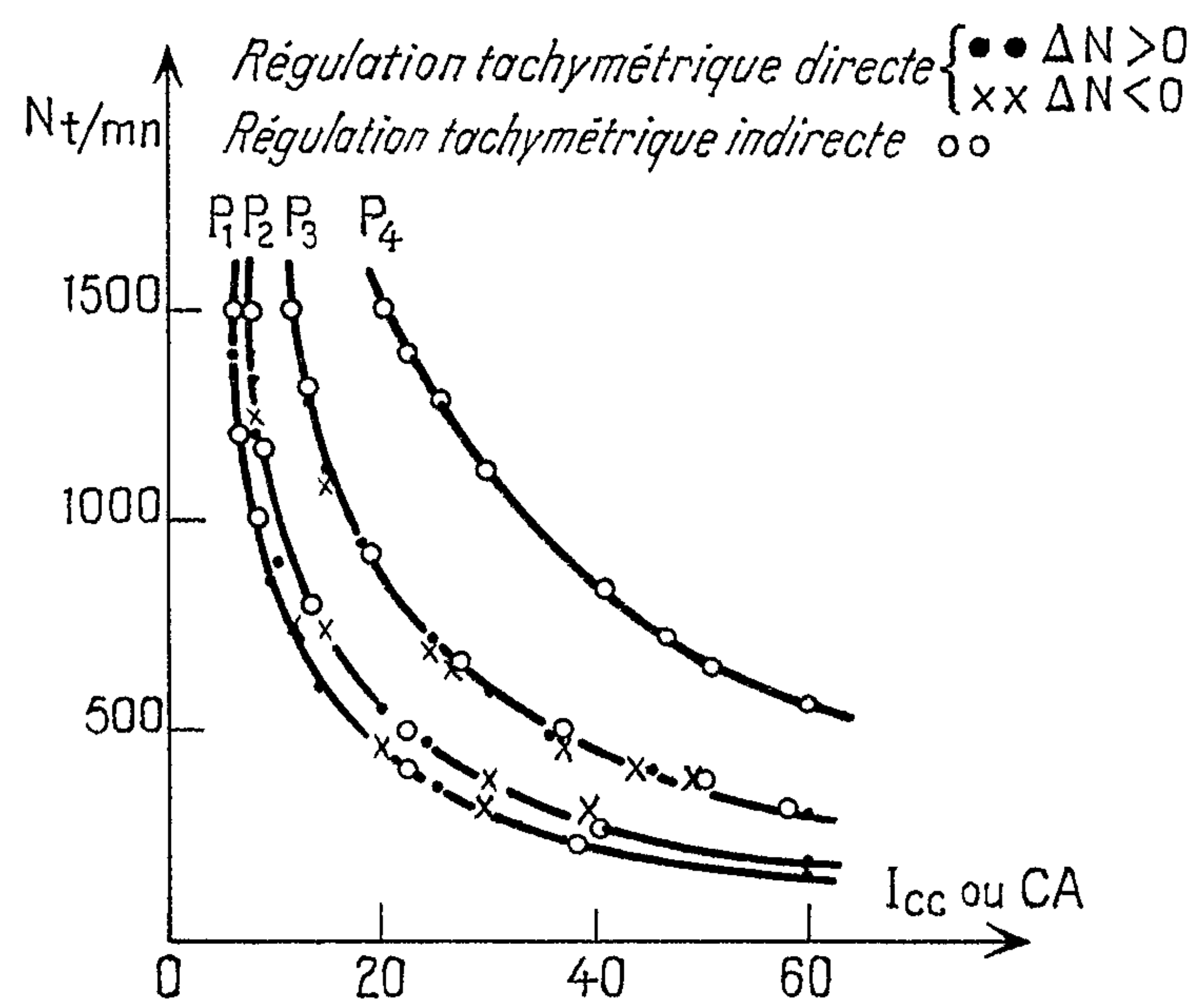


Fig. 3.

D'après l'expression (1), la f. é. m. de la G. T. peut s'écrire

$$E = k' N_g V_c, \tag{3}$$

N_g, vitesse de la G. T.; V_c, tension-image du couple du moteur asynchrone.

Par ailleurs, comme nous venons de l'exposer,

$$N_g = N_{g_0}\left(1 - \frac{N}{N_s}\right), \tag{4}$$

N, vitesse du moteur asynchrone; N_s, vitesse de synchronisme.

En remplaçant dans (3) N_g par (4) et comme $N_{g_0} = \text{Cte}$, $N_s = \text{Cte}$ et $V_c = k''C$, il vient

$$E = A.C - BNC,$$

d'où l'on tire, enfin, l'expression de la puissance du moteur asynchrone

$$B.NC = AC - E. \tag{5}$$

Cette relation peut se traduire par le circuit électrique suivant :

La tension-image de la puissance B.NC est incorporée dans l'amplificateur de régulation, comme nous l'avons indiqué. Enfin, la connaissance des caractéristiques, à vide, de la G. T. permet de définir, immédiatement, les constantes A et B.

Les courbes expérimentales (*fig.* 3) montrent que les valeurs, mesurées, se situent pratiquement sur les hyperboles équilatères, représentatives de la marche à puissance constante.

Les mesures comparatives ont porté sur les deux méthodes (*fig.* 3) :

a. Régulation tachymétrique directe (G. T. couplée sur l'arbre);

b. Régulation tachymétrique indirecte (objet de la présente Note).

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) TEISSIÉ-SOLIER, C. CURIE et J. ROUX, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 476; C. CURIE, *Ibid.*, 249, 1959, p. 2517; 254, 1962, p. 445.

(*E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Dispositif multiplicateur pour machine à pôles saillants.* Note (*) de MM. **Yvon Surchamp** et **Michel Lajoie**, transmise par M. Charles Camichel.

Le fonctionnement à puissance constante d'une machine tournante nécessite la présence d'un organe qui effectue le produit du couple mécanique sur l'arbre par la vitesse angulaire de celui-ci. Les auteurs proposent un dispositif statique qui se place entre les pôles principaux de la machine et qui évite le montage en bout d'arbre d'une machine tachymétrique auxiliaire. Ce dispositif étudié en vue de l'asservissement d'une dynamo frein à un fonctionnement à puissance constante, peut être utilisé, d'une part comme élément multiplicateur, d'autre part comme élément tachymétrique, soit pour des machines à courant continu, soit, dans certaines conditions, pour des machines synchrones.

Considérons un circuit magnétique auxiliaire (*fig.* 1) muni d'une bobine d'excitation alimentée en courant continu. Plaçons ce circuit entre deux pôles principaux d'une machine à courant continu; le flux propre à ce circuit se referme à travers la denture de l'induit.

Lors de la rotation de cet induit, la réluctance du circuit magnétique auxiliaire varie périodiquement en fonction de la vitesse de défilement des encoches de l'induit.

Nous réalisons ainsi un petit alternateur hétéropolaire, et sur un second enroulement de la bobine d'excitation, nous recueillons une tension induite d'amplitude proportionnelle : d'une part à la vitesse de rotation de l'induit, d'autre part au courant d'excitation, tant que le circuit magnétique n'est pas saturé.

La tension alternative induite est très sensiblement sinusoïdale, si l'on adapte la forme des épanouissements polaires du circuit magnétique auxiliaire à celle de la denture de l'induit.

Nous pouvons considérer, avec une bonne approximation, que la tension alternative recueillie est de forme

$$v = k\omega i \sin \omega t$$

Nous voyons que, si le courant d'excitation i est l'image du couple électromagnétique, la tension v représente la puissance sur l'arbre de la machine.

Cependant il faut tenir compte du fonctionnement de la machine à courant continu qui apporte de grandes perturbations.

En premier lieu, le flux principal dans la machine fait décrire, en particulier, des cycles d'hystérésis au matériau magnétique de la denture. Il en résulte l'apparition d'une force électromotrice parasite dans l'enroulement du multiplicateur.

En second lieu, les ampères-tours d'induit créent, dans la denture, un flux de valeur élevée, qui engendre une nouvelle force électromotrice parasite, très importante à pleine charge.

Pour s'affranchir de ces phénomènes nous plaçons un troisième enroulement sur la bobine d'excitation du circuit magnétique auxiliaire.

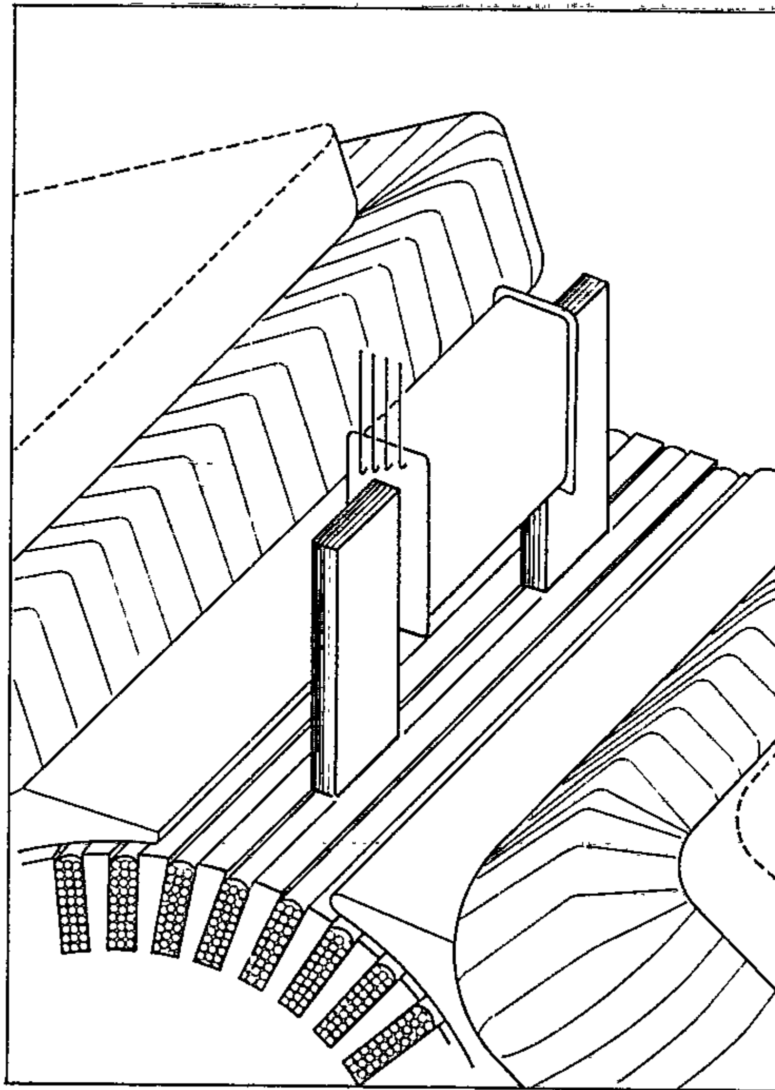


Fig. 1.

Cet enroulement est parcouru par une fraction du courant d'excitation de la machine et par une fraction du courant de l'induit.

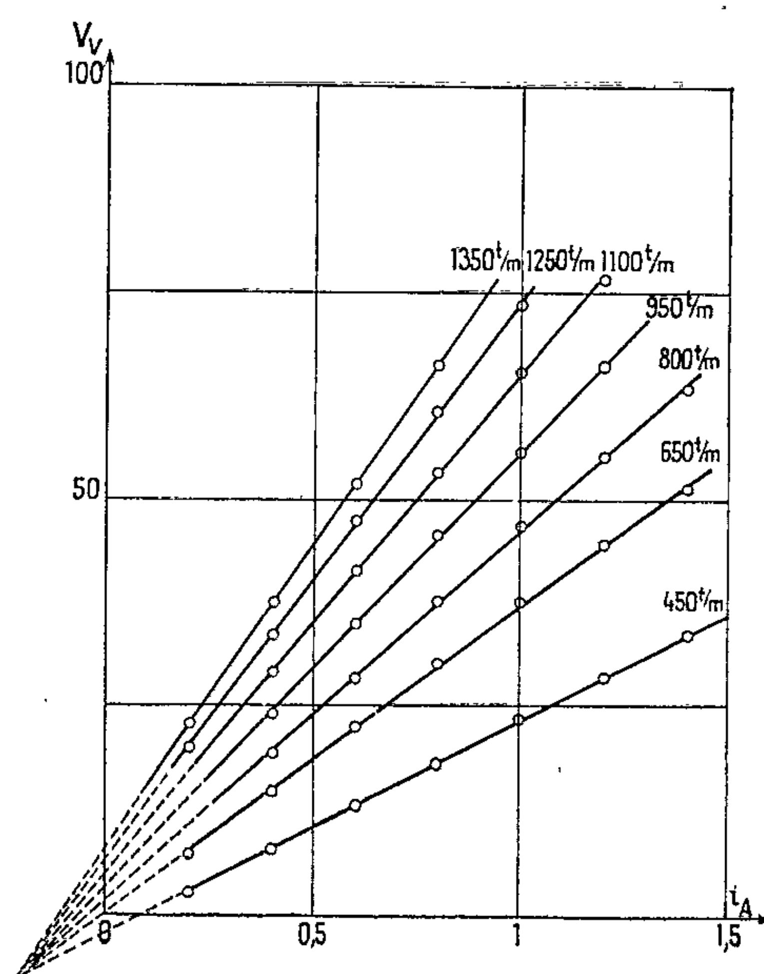


Fig. 2.

Nous réduisons ainsi considérablement les flux parasites, mais il reste encore un petit signal perturbateur, gênant pour les faibles valeurs du courant d'excitation *i*.

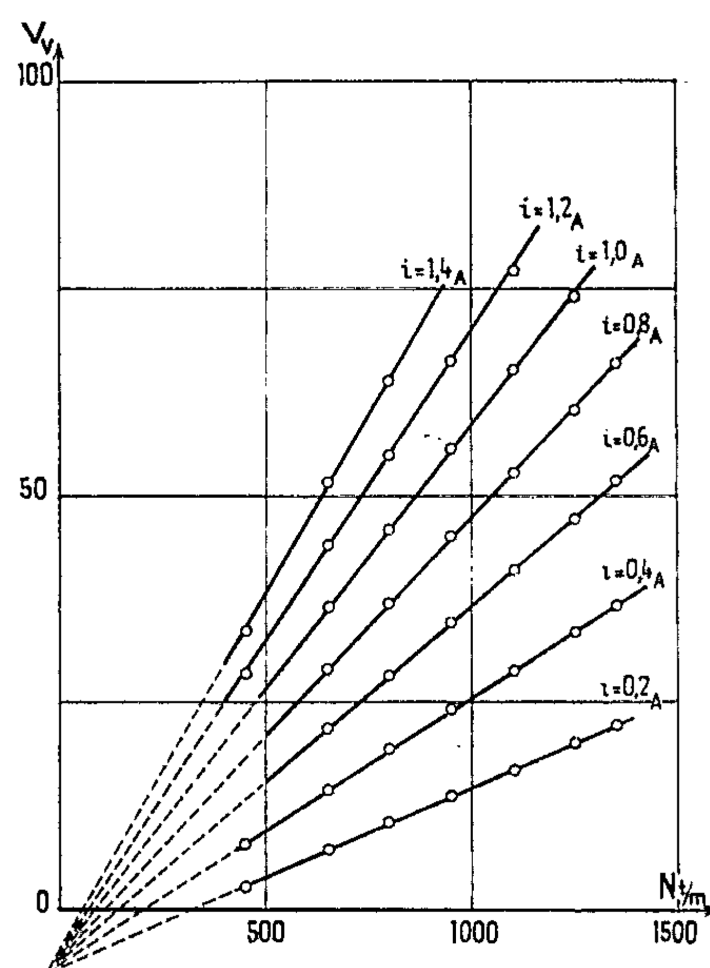


Fig. 3.

Pour éliminer ce signal nous utilisons un second circuit magnétique absolument identique au premier, monté dans le même plan méridien.

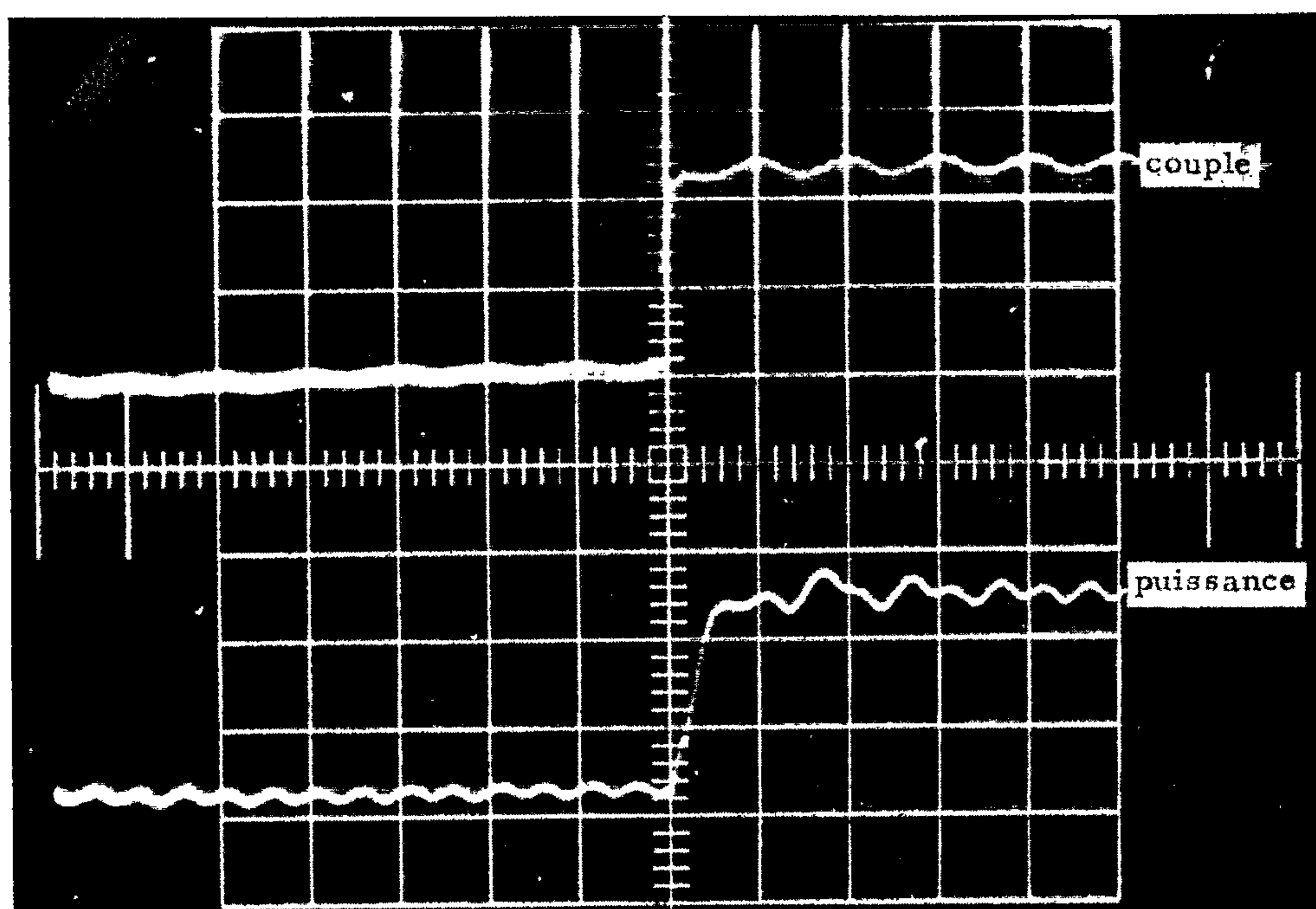


Fig. 4.

Les divers enroulements homologues sont montés en série de la manière suivante :

— le sens des enroulements d'excitation est inversé;

— le sens des enroulements induits est inversé;

— le sens des enroulements de compoundage est conservé.

Nous donnons (*fig.* 2 et 3), les résultats obtenus. Nous sommes en présence d'un faisceau de droites concourantes qui ne passent pas par l'origine. Ce phénomène résulte des défauts de réalisation des circuits magnétiques auxiliaires : pertes magnétiques importantes résultant de la fréquence élevée des tensions induites (plus de 1 kHz à la vitesse maximale); fuites magnétiques élevées, les entrefers n'ayant pu, pour des raisons de construction, être réduits.

Par suite de ce décalage du point de concours du faisceau de droites, le domaine d'utilisation du multiplicateur se trouve limité. Il correspond cependant à l'utilisation envisagée : fonctionnement à puissance constante de la machine de 2 à 4 kW dans une gamme de vitesse comprise entre 450 et 1350 t/mn.

La précision du multiplicateur dans ce domaine est de $\pm 1\%$.

Nous donnons (*fig.* 4) la réponse du multiplicateur à un échelon de couple. Nous avons inclus dans ce temps de réponse la constante de temps de la cellule de redressement et de filtrage, nécessaire à l'obtention d'un signal de sortie sous la forme d'une tension continue.

Ce temps de réponse, qui est d'environ 1,5 ms, est pratiquement indépendant de la vitesse de rotation de la machine dans la gamme de vitesse utilisée.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., Toulouse.*)

OPTIQUE. — *Essai d'une méthode générale pour l'introduction des fonctions* X *et* Y *de Chandrasekhar dans le cas de la diffusion anisotrope.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Jean Coulomb.

On expose une méthode générale pour exprimer les fonctions de diffusion et de transmission d'un milieu à indicatrice anisotrope au moyen de couples de fonctions X et Y définies par les équations de Chandrasekhar.

Nous considérerons une couche diffusante plan-parallèle homogène et d'épaisseur optique finie τ, recevant sur sa face supérieure un faisceau parallèle dans la direction (μ_0, φ_0) et nous supposerons que la fonction de phase caractérisant la loi de diffusion peut être développée en série de polynomes de Legendre :

$$(1) \qquad P(\theta) = \sum_{n=0}^{N} \varpi_n P_n(\cos\theta).$$

L'intensité de la lumière diffuse sortant de la couche vers le haut dans une direction $(+\mu, \varphi)$ ou vers le bas dans une direction $(-\mu, \varphi)$ est définie par les fonctions de diffusion $S(\tau; \mu, \varphi; \mu_0, \varphi_0)$ et de transmission $T(\tau; \mu, \varphi; \mu_0, \varphi_0)$ que Chandrasekhar [1] a pu exprimer en série de fonctions $\psi_l^m(\mu)$ et $\varphi_l^m(\mu)$; ces fonctions sont elles-mêmes définies par le système d'équations intégrales

$$(2) \qquad \psi_l^m(\mu) = P_l^m(\mu) + \frac{1}{2}\mu \sum_{k=m}^{N} (-1)^{l+k} \varpi_k \frac{(k-m)!}{(k+m)!} \int_0^1 \frac{P_l^m(\mu')}{\mu+\mu'} \times [\psi_k^m(\mu)\psi_k^m(\mu') - \varphi_k^m(\mu)\varphi_k^m(\mu')]\, d\mu',$$

$$(3) \qquad \varphi_l^m(\mu) = e^{-\frac{\tau}{\mu}} P_l^m(\mu) + \frac{1}{2}\mu \sum_{k=m}^{N} \varpi_k \frac{(k-m)!}{(k+m)!} \int_0^1 \frac{P_l^m(\mu')}{\mu-\mu'} \times [\varphi_k^m(\mu)\psi_k^m(\mu') - \psi_k^m(\mu)\varphi_k^m(\mu')]\, d\mu'.$$

Dans certains cas particuliers Chandrasekhar a montré que toutes ces fonctions ψ_l^m et φ_l^m s'expriment à partir de $(N+1)$ couples seulement de fonctions X^m et Y^m. Nous nous proposons de montrer ici que ce résultat est général, en nous inspirant d'une méthode développée par Busbridge [2] pour le problème similaire dans le cas plus simple d'une atmosphère semi-infinie.

Nous pouvons exprimer la solution du système (2)-(3) sous la forme

$$(4) \qquad \psi_l^m(\mu) = (-1)^{l+m} P_m^m(\mu)[A_l^m(\mu) X^m(\mu) + B_l^m(\mu) Y^m(\mu)],$$

$$(5) \qquad \varphi_l^m(\mu) = P_m^m(\mu)[C_l^m(\mu) X^m(\mu) + D_l^m(\mu) Y^m(\mu)],$$

où X^m, Y^m sont des fonctions irrationnelles inconnues indépendantes de l et A_l^m, B_l^m, C_l^m, D_l^m des polynomes de degré $(N-m)$ que nous allons définir.

En utilisant les relations de récurrence des fonctions de Legendre et les équations (2)-(3), on peut obtenir un système de récurrence pour les fonctions ψ_l^m et φ_l^m :

$$(6)\qquad (l+m)\,\psi_{l-1}^m(\mu)-(2l+1)\,\mu\,\psi_l^m(\mu)+(l-m+1)\,\psi_{l+1}^m(\mu)$$
$$=-\frac{1}{2}\,\mu\sum_{k=m}^{N}(-1)^{l+k}\varpi_k\frac{(k-m)!}{(k+m)!}\int_0^1(2l+1)\,P_l^m(\mu')$$
$$\times[\psi_k^m(\mu)\,\psi_k^m(\mu')-\varphi_k^m(\mu)\,\varphi_k^m(\mu')]\,d\mu',$$

$$(7)\qquad (l+m)\,\varphi_{l-1}^m(\mu)-(2l+1)\,\mu\,\varphi_l^m(\mu)+(l-m+1)\,\varphi_{l+1}^m(\mu)$$
$$=-\frac{1}{2}\,\mu\sum_{k=m}^{N}\varpi_k\frac{(k-m)!}{(k+m)!}\int_0^1(2l+1)\,P_l^m(\mu')$$
$$\times[\varphi_k^m(\mu)\,\psi_k^m(\mu')-\psi_k^m(\mu)\,\varphi_k^m(\mu')]\,d\mu'.$$

Tenant compte des expressions (4)-(5) et du fait que le rapport X^m/Y^m ne peut être égal à une fraction rationnelle, le système (6)-(7) se sépare en un système de relations de récurrence pour les polynomes A_l^m et C_l^m et un système pour les polynomes B_l^m et D_l^m. La comparaison de ces deux systèmes montre qu'on doit avoir

$$(8)\qquad C_l^m(\mu)=B_l^m(-\mu),$$
$$(9)\qquad D_l^m(\mu)=A_l^m(-\mu);$$

les A_l^m et B_l^m sont alors définis en fonction de deux coefficients arbitraires, par le système

$$(10)\qquad \frac{l+m}{2l+1}A_{l-1}^m(\mu)+\frac{l-m+1}{2l+1}A_{l+1}^m(\mu)+\mu A_l^m(\mu)$$
$$+\mu\sum_{k=m}^{N}[p_{lk}^m A_k^m(\mu)-(-1)^{k+m}q_{lk}^m B_k^m(-\mu)]=0,$$

$$(11)\qquad -\frac{l+m}{2l+1}B_{l-1}^m(-\mu)-\frac{l-m+1}{2l+1}B_{l+1}^m(-\mu)+\mu B_l^m(-\mu)$$
$$+\mu\sum_{k=m}^{N}[p_{lk}^m B_k^m(-\mu)-(-1)^{k+m}q_{lk}^m A_k^m(\mu)]=0$$

pour $l=m,\ m+1,\ m+2,\ \ldots,\ N-1$. Nous avons posé

$$(12)\qquad p_{lk}^m=-\frac{1}{2}\varpi_k\frac{(k-m)!}{(k+m)!}(-1)^{k+m}\int_0^1 P_m^m(\mu')\,P_l^m(\mu')$$
$$\times[A_k^m(\mu')\,X^m(\mu')+B_k^m(\mu')\,Y^m(\mu')]\,d\mu',$$

$$(13)\qquad q_{lk}^m=-\frac{1}{2}\varpi_k\frac{(k-m)!}{(k+m)!}\int_0^1 P_m^m(\mu')\,P_l^m(\mu')$$
$$\times[B_k^m(-\mu')\,X^m(\mu')+A_k^m(-\mu')\,Y^m(\mu')]\,d\mu'.$$

Il reste à chercher les équations définissant X^m et Y^m; pour cela nous remplacerons ψ_l^m et φ_l^m par leurs expressions (4)-(5) avec (8)-(9) dans

les équations (2)-(3) écrites pour $l = m$. En posant

$$\frac{A_k^m(\mu) - A_k^m(-\mu')}{\mu + \mu'} = \Pi_k^m(\mu, \mu'), \tag{14}$$

$$\frac{B_k^m(\mu) - B_k^m(-\mu')}{\mu + \mu'} = \Delta_k^m(\mu, \mu'), \tag{15}$$

$$\begin{aligned} f^m(\mu) = A_m^m(\mu) - \frac{1}{2}\mu \sum_{k=m}^{N} (-1)^{m+k} \varpi_k \frac{(k-m)!}{(k+m)!} \int_0^1 [P_m^m(\mu')]^2 \\ \times \{ [\Pi_k^m(\mu, \mu') A_k^m(\mu') + \Delta_k^m(-\mu, -\mu') B_k^m(-\mu')] X^m(\mu') \\ + [\Pi_k^m(\mu, \mu') B_k^m(\mu') + \Delta_k^m(-\mu, -\mu') A_k^m(-\mu')] Y^m(\mu') \} \, d\mu', \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned} g^m(\mu) = B_m^m(\mu) - \frac{1}{2}\mu \sum_{k=m}^{N} (-1)^{m+k} \varpi_k \frac{(k-m)!}{(k+m)!} \int_0^1 [P_m^m(\mu')]^2 \\ \times \{ [\Pi_k^m(-\mu, -\mu') A_k^m(-\mu') + \Delta_k^m(\mu, \mu') B_k^m(\mu')] Y^m(\mu') \\ + [\Pi_k^m(-\mu, -\mu') B_k^m(-\mu') + \Delta_k^m(\mu, \mu') A_k^m(\mu')] X^m(\mu') \} \, d\mu', \end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned} \Psi^m(\mu') = \frac{1}{2} \sum_{k=m}^{N} \varpi_k \frac{(k-m)!}{(k+m)!} (-1)^{k+m} [P_m^m(\mu')]^2 \\ \times [A_k^m(\mu') A_k^m(-\mu') - B_k^m(\mu') B_k^m(-\mu')], \end{aligned} \tag{18}$$

on obtient finalement

$$f^m(\mu) X^m(\mu) + g^m(\mu) Y^m(\mu) = 1 + \mu \int_0^1 \frac{\Psi^m(\mu')}{\mu + \mu'} [X^m(\mu) X^m(\mu') - Y^m(\mu) Y^m(\mu')] \, d\mu', \tag{19}$$

$$\begin{aligned} f^m(-\mu) Y^m(\mu) + g^m(-\mu) X^m(\mu) \\ = e^{-\frac{\tau}{\mu}} + \mu \int_0^1 \frac{\Psi^m(\mu')}{\mu - \mu'} [Y^m(\mu) X^m(\mu') - X^m(\mu) Y^m(\mu')] \, d\mu'. \end{aligned} \tag{20}$$

On peut vérifier que

$$f^m(\mu) = \text{Cte} = A_m^m(0), \tag{21}$$

$$g^m(\mu) = \text{Cte} = B_m^m(0); \tag{22}$$

et en choisissant les deux constantes arbitraires dans la série des polynomes A_l^m et B_l^m par la condition $A_m^m(0) = 1$ et $B_m^m(0) = 0$, les équations (19)-(20) se ramènent à la forme générale des équations de Chandrasekhar définissant un couple de fonctions X, Y.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) S. CHANDRASEKHAR, *Radiative Transfer*, Oxford University Press, 1950.

(2) I. W. BUSBRIDGE, *The Mathematics of Radiative Transfer*, Cambridge University Press, 1960.

(*Institut de Physique, Lille.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Fréquence des oscillations thermiques dans le silicium à 293 et 580°K.* Note (*) de Mlle **Janine Corbeau**, présentée par M. Jean Laval.

Les fréquences des oscillations thermiques se propageant, dans le silicium, suivant les axes de symétrie quaternaire et ternaire ont été déterminées en mesurant les flux des rayons X diffusés par des monocristaux maintenus aux température de 293 à 580°K.

De l'intensité des rayons X diffusés j'ai déduit, selon la méthode de Laval [1], le pouvoir diffusant du cristal; d'autre part, grâce à un modèle de champ de forces tel que ceux qu'ont définis Born et von Karman, j'ai pu interpréter mes mesures et remonter ainsi des pouvoirs diffusants mesurés aux fréquences des oscillations correspondantes.

Les oscillations se propageant suivant les axes de symétrie quaternaire et ternaire sont exactement longitudinales et transversales et les oscillations transversales sont dégénérées [2].

En déplaçant le pôle de diffusion sur les axes de symétrie quaternaire et ternaire respectivement entre les points de coordonnées 300 et 600 et les points de coordonnées (5/3) (5/3) (5/3) et 333 du réseau polaire, j'ai pu déduire de mes mesures les fréquences des oscillations longitudinales, acoustiques et optiques, se propageant suivant les axes de symétrie quaternaire et ternaire. La photométrie des rayons X diffusés sous l'action des oscillations longitudinales qui se propagent suivant l'axe de symétrie ternaire dans le cristal à la température de 293°K a donné lieu à une interprétation antérieure dans laquelle je négligeais le pouvoir diffusant du second ordre [3]; des calculs plus précis ont montré qu'il n'était pas négligeable, principalement quand les conditions géométriques de la diffusion sont voisines des conditions géométriques d'une réflexion sélective de Bragg. Afin de déterminer les propriétés des ondes transversales qui se propagent suivant les axes de symétrie quaternaire et ternaire, j'ai mesuré la diffusion qu'elles provoquent en déplaçant le pôle de diffusion respectivement entre les nœuds de coordonnées 600 et 620 et les nœuds de coordonnées 333 et 442; de ces mesures j'ai déduit les fréquences des oscillations transversales, acoustiques et optiques se propageant suivant ces axes de symétrie.

Le tableau I donne les valeurs de quelques fréquences obtenues aux températures de 293 et 580°K.

Les courbes de dispersion, qui représentent les fréquences en fonction de $|\vec{S}|$, obtenues pour ces températures montrent que l'abaissement des fréquences est variable suivant le genre de l'oscillation (longitudinale ou transversale, acoustique ou optique).

TABLEAU I.

$T = 293^\circ K$.

Vecteur d'onde $\vec{S}$ *parallèle à* [100]. *Vecteur d'onde* $\vec{S}$ *parallèle à* [111].

$\frac{S}{S_{100\,max}}$.	ν_{LA}.	ν_{LO}.	ν_{TA}.	ν_{TO}.	$\frac{S}{S_{111\,max}}$.	ν_{LA}.	ν_{LO}.	ν_{TA}.	ν_{TO}.
0.....	0	15,7	0	–	0.....	0	–	0	16,1
$\frac{1}{2}$......	7,1	14,4	4,1	15,4	$\frac{1}{2}$......	6,8	14,6	3,2	15,9
1....	12,2	12,2	5,2	–	1.....	10,3	–	3,8	14,6

$T = 580^\circ K$.

$\vec{S}$ *parallèle à* [100]. $\vec{S}$ *parallèle à* [111].

$\frac{S}{S_{max}}$.	ν_{LA}.	ν_{LO}.	ν_{TA}.	ν_{TO}.	ν_{LA}.	ν_{LO}.	ν_{TA}.	ν_{TO}.
0........	0	14,7	0	–	0	–	0	14,5
$\frac{1}{2}$.........	6,5	14,0	4,3	13,0	6,0	13,7	3,2	14,3
1........	10,5	10,5	5,0	–	9,2	–	3,0	13,7

Les fréquences sont exprimées en 10^{12} s^{-1}.
S_{100} max, rayon de la zone de Brillouin parallèle à [100];
S_{111} max, rayon de la zone de Brillouin parallèle à [111];
ν_{LA}, fréquence des oscillations longitudinales acoustiques;
ν_{LO}, fréquence des oscillations longitudinales optiques;
ν_{TA}, fréquence des oscillations transversales acoustiques;
ν_{TO}, fréquence des oscillations transversales optiques.

Les pentes à l'origine des courbes de dispersion qui se rapportent aux oscillations acoustiques, longitudinales et transversales, se propageant suivant les axes de symétrie quaternaire et ternaire, mesurent la vitesse de propagation suivant ces axes des ondes sonores dans le silicium .

Le tableau suivant donne les valeurs des vitesses obtenues à partir de mes expériences, et celles des vitesses mesurées directement sur des cristaux à 293°K par Mc Skimin, au moyen de procédés mécaniques (4).

	A partir des courbes de dispersion obtenues		D'après Mc Skimin
	à 293°K.	à 580°K.	(293°K.)
VLA (S parallèle à [100])...	$8,5.10^5$ cm/s	$7,6.10^5$ cm/s	$8,15.10^5$ cm/s
VTA (S parallèle à [100])...	5,5 »	5,5 »	5,8 »
VLA (S parallèle à [111])...	9,2 »	8,6 »	9,4 »
VTA (S parallèle à [111])...	4,9 »	4,8 »	5,0 »

Lorsque la température s'élève, on observe un abaissement des vitesses notable pour les ondes longitudinales, plus faible pour les ondes transversales.

La fréquence des oscillations optiques principales subit un abaissement de 7 % quand la température s'élève de 293 à 580°K.

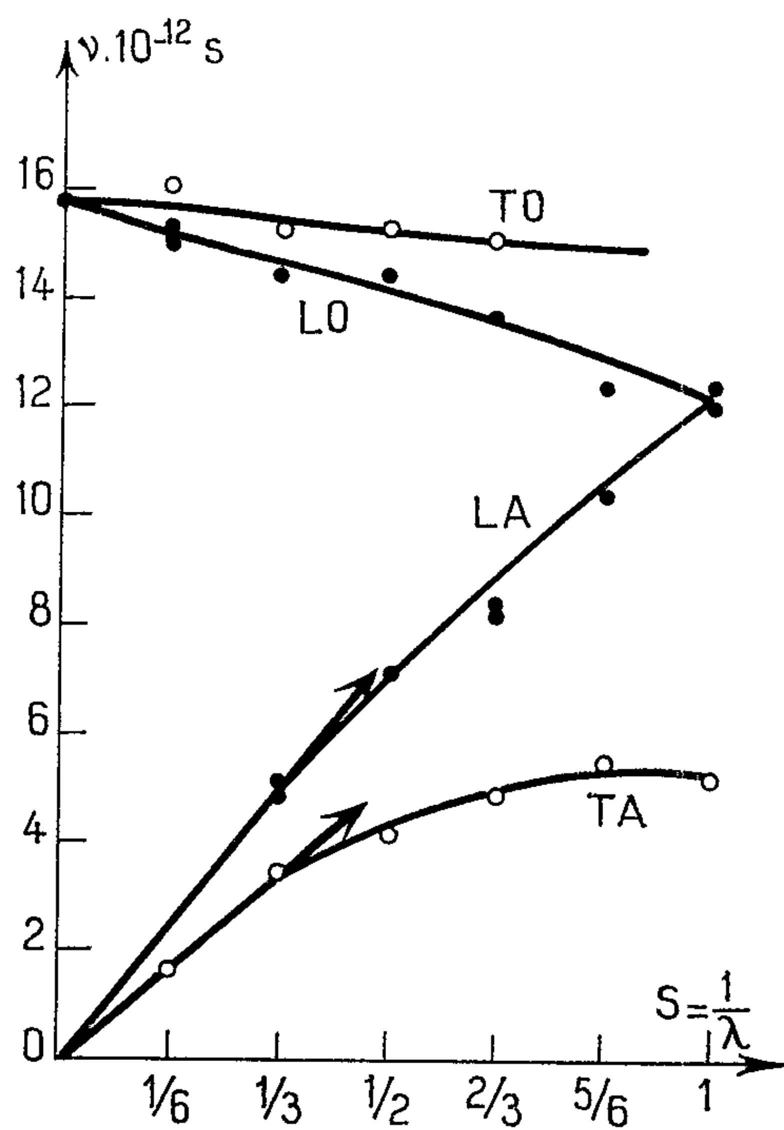


Fig. 1.

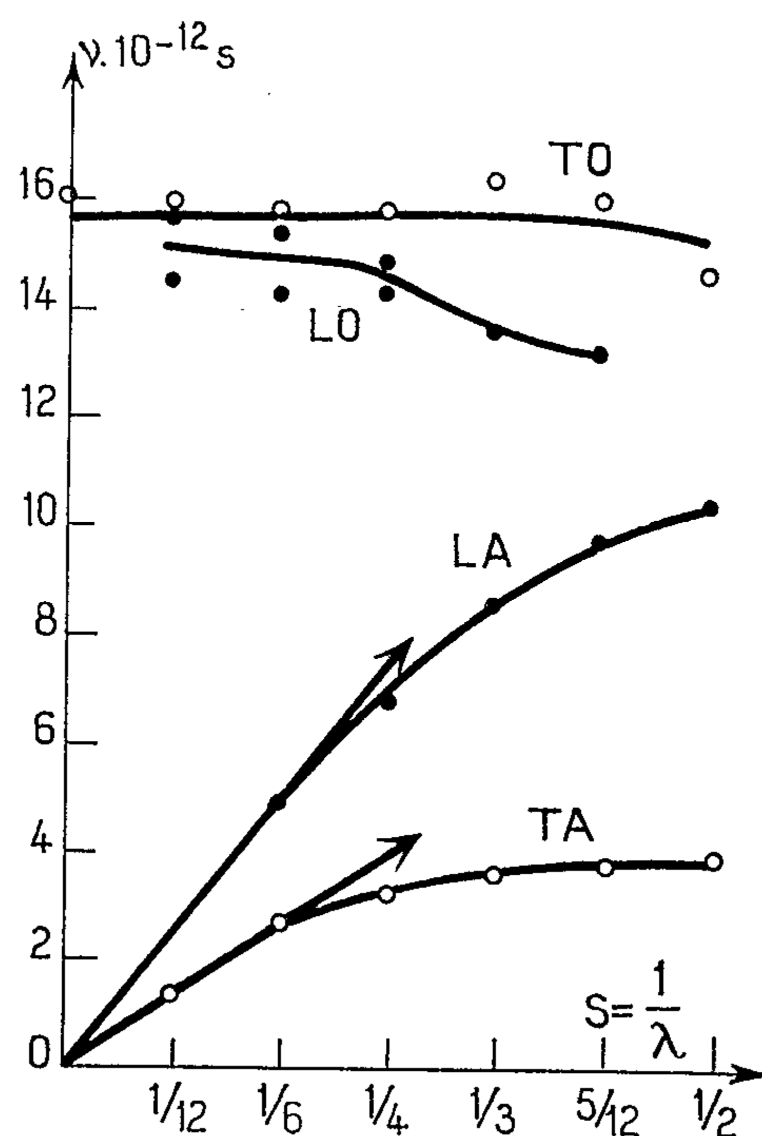


Fig. 2.

Silicium 293°K : Fréquences des oscillations thermiques se propageant suivant les axes de symétrie quaternaire (*fig.* 1) et ternaire (*fig.* 2).

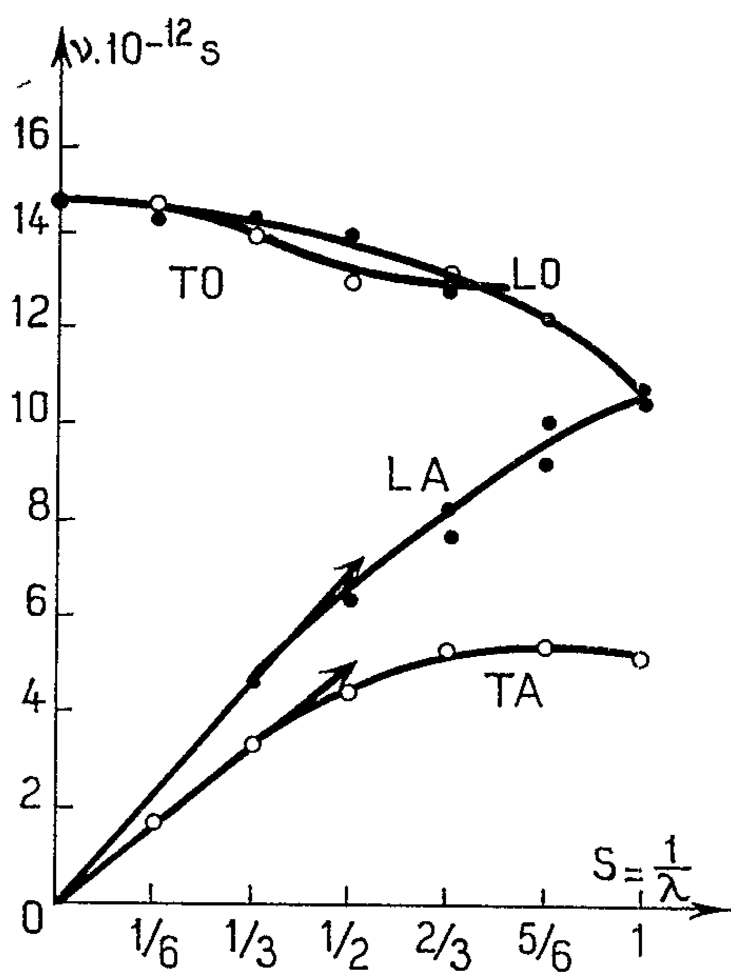


Fig. 3.

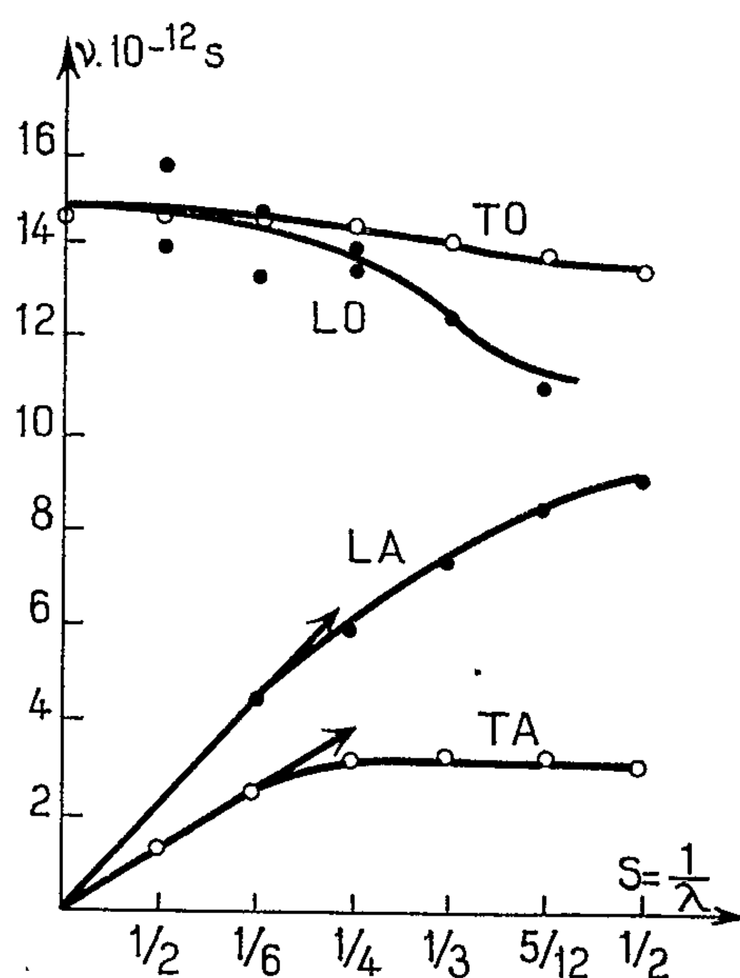


Fig. 4.

Silicium 580°K : Fréquences des oscillations thermiques se propageant suivant les axes de symétrie quaternaire (*fig.* 3) et ternaire (*fig.* 4).

Les courbes de dispersion des oscillations optiques, longitudinales et transversales, se propageant suivant l'axe de symétrie quaternaire ont des formes différentes aux deux températures de 293 et 580°K : à 580°K lorsque S/S_{max} varie de 1/3 à 2/3, les fréquences des ondes optiques transversales sont inférieures à celles des ondes optiques longitudinales; T. J. Kucher [5] a prévu ce phénomène, mais à la température ordinaire où je ne l'ai pas observé; cependant, il faut noter que les mesures effectuées sur des cristaux à 580°K sont plus précises que celles effectuées sur des cristaux à 293°K; en effet, la contribution de l'agitation thermique au pouvoir diffusant global mesuré est plus importante à haute température, ce qui améliore la précision des mesures.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) J. LAVAL, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 64, 1941, p. 1.
(2) N. BOCCARA, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 921.
(3) J. CORBEAU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1275.
(4) H. J. MC SKIMIN, *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 988.
(5) T. J. KUCHER, *Sov. Phys. Solid State*, 4, 1962, p. 729.

(*Laboratoire attaché à la Chaire de Physique théorique du Collège de France.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Texture cristalline d'un dépôt épais de chrome dur.* Note (*) de M. **Bernard Barrachin** et Mme **Adrienne R. Weill**, présentée par M. Jean Wyart.

L'analyse aux rayons X d'un dépôt de chrome épais, brut ou recuit, montre que chaque domaine columnaire, à l'échelle du microscope, doit sa forme et son ouverture à un éventail d'axes de fibre [111] dont la disposition est vraisemblablement régie par la microgéométrie du substrat.

P. A. Jacquet a mis en évidence, par la micrographie, les caractères fibreux des dépôts électrolytiques de chrome dur de forte épaisseur ([1]). Rappelons que dans ce cas, on voit, sur une section droite, des domaines columnaires prenant naissance à la base du dépôt (*fig.* 1).

L'examen aux rayons X a porté sur une plaquette d'origine étrangère [dépôt no 1, ([1])] détachée du substrat et irradiée sur l'arête perpendiculaire aux faces terminales du dépôt. Le faisceau peut ainsi baigner tout ou partie de l'épaisseur du dépôt, l'arête intéressée étant en coïncidence avec l'axe du cristallomètre.

Lorsque cette arête est située selon l'axe d'un domaine columnaire (aa', *fig.* 1), le diagramme est identique à celui de tout dépôt mince de chrome dur ([2]) : il signale une très forte texture [111], invariable dans toute l'épaisseur (*fig.* 2), et nettement plus accusée que celle décrite par Bastien et Popoff ([3]).

Si, par abrasion suivie de polissage électrolytique, on entame la plaquette pour amener son extrémité en bb' (*fig.* 1), le diagramme pris à la partie supérieure du dépôt (bb'', *fig.* 1) diffère du précédent en ce que l'axe de fibre a pivoté, sans que la dispersion des cristallites autour de celui-ci n'ait varié (*fig.* 3).

L'orientation caractéristique des axes est particulièrement bien mise en évidence par l'expérience suivante : si l'irradiation porte sur une arête telle que cc' (*fig.* 1), le diagramme obtenu offre la superposition des deux précédents (*fig.* 4).

Ainsi, une fois établie, la texture conserve les mêmes caractéristiques en tout lieu du dépôt, tandis que les axes de fibre paraissent disposés en éventail dans chaque colonne, que celle-ci se dresse rigoureusement ou non selon la normale au plan moyen du substrat. Par ailleurs, les diagrammes en retour montrent que la cristallisation est sensiblement moins perturbée à la base du dépôt qu'en son sommet.

Soumis à une série de recuits, le même dépôt sera examiné aux rayons X après chaque traitement et sur ses arêtes et en retour : la texture est à peine modifiée après 5 h de maintien à 500°C, cependant l'affinement des réflexions paraît signaler principalement l'atténuation des contraintes du

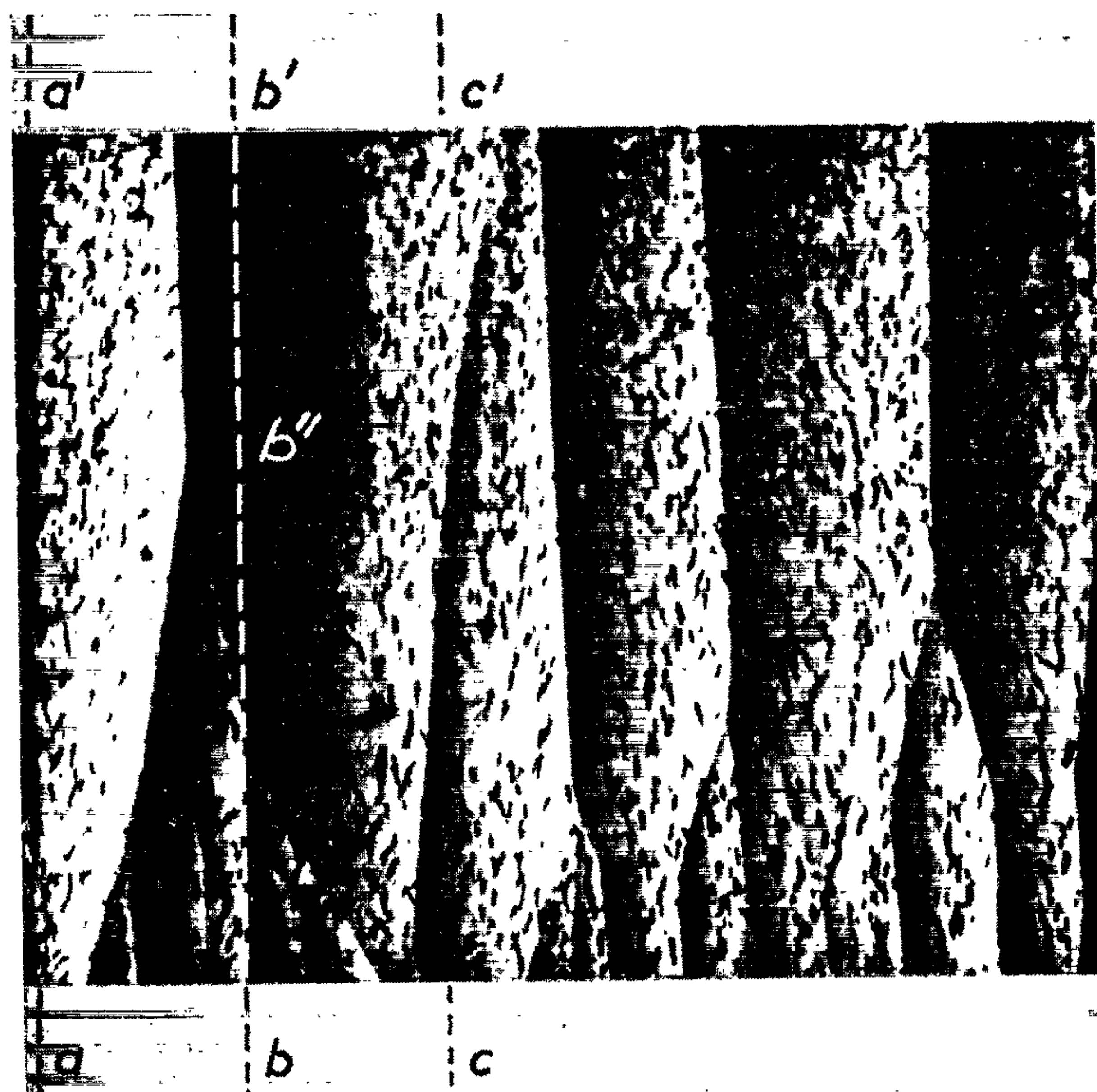


Fig. 1. — Micrographie de la section droite du dépôt de chrome brut (Polissage électrolytique au tampon suivi d'attaque au mélange ClH-alcool (1). Examen en lumière polarisée) (G × 90).



Fig. 2. — Arête *aa'*.



Fig. 3. — Arête *bb''*.

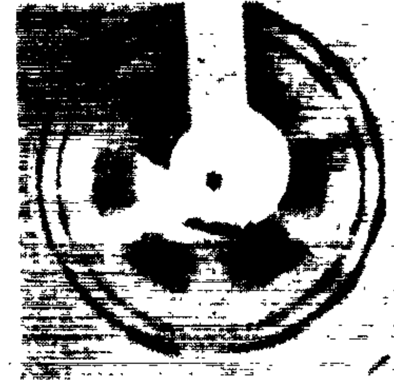
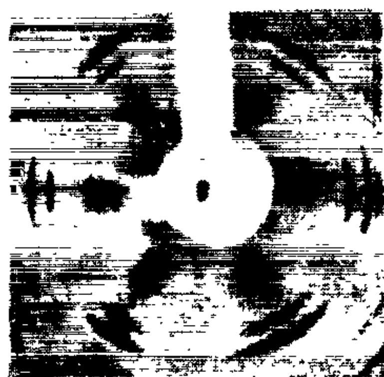


Fig. 4. — Arête *cc'*.



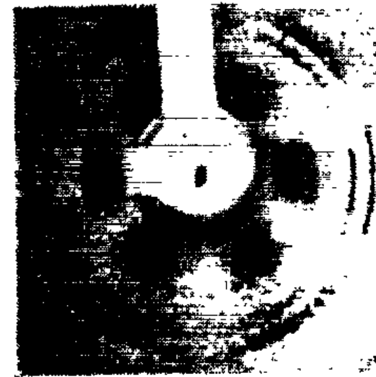


Fig. 2, 3, 4, 5 et 6. — Diagrammes de rayons X en chambre cylindrique (rayonnement du molybdène).

Fig. 5. — Chrome épais : recuit 5 h à 500°C.

Fig. 6. — Chrome épais : recuit 3 h 30 mn à 1 000°C.

réseau. Fait significatif, l'effet est à nouveau sensiblement plus marqué à la base du dépôt qu'en son sommet. Lorsque le traitement est porté à 600°C pendant 6 h, les microcristallites élémentaires croissent sensiblement — ce que le microscope avait déjà mis en évidence ([1]) — dans le même temps, on note un relâchement de la structure fibreuse : les arcs s'allongent sur les diagrammes; leur demi-valeur de 3° qu'elle était avant tout traitement thermique passe à 12° environ. Par des recuits à 1000°C, on obtient des cristallites nettement plus gros, leur dispersion autour de l'axe de fibre ne dépasse guère 12° après 3 h 30 mn, elle demeure la même après 16 h du même traitement.

Quant aux oxydes, on n'en détecte ici aucune trace par diffraction X dans le dépôt brut ou recuit à 500°C, les traitements à 600 ou à 1000°C (3 h 30 mn) font apparaître, aux petits angles, les réflexions de CrO_3 et Cr_2O_3. Avec la prolongation du recuit à 1000°C (16 h), la quantité d'oxyde CrO_3 diminue jusqu'à disparaître, les grains croissent, et dans le même temps l'orientation préférentielle s'estompe.

En conclusion, les rayons X précisent que la structure fibreuse révélée au microscope prend son origine à l'échelle du réseau cristallin. Au départ, les microreliefs du substrat paraissent responsables de la déviation des axes de fibre par rapport à la normale au plan moyen de la surface. Chaque accident convexe pourrait ainsi donner naissance à un domaine columnaire en déterminant l'ouverture d'un faisceau d'axes de fibre. Suivant la disposition du microrelief, tel domaine croîtra, tel autre sera arrêté par un voisin (*fig.* 1).

A l'état brut de croissance, la cristallisation voit sa perturbation augmenter de la base du dépôt vers le sommet, de même, au recuit, la restauration de la base précède celle du sommet.

Une publication plus détaillée est en préparation.

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4209.

([2]) Adrienne R. Weill, *Chrome dur*, 1957, p. 5 et 1958, p. 36.

([3]) P. Bastien et A. Popoff, *Chrome dur*, 1948, p. 13.

([4]) P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4422.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Localisation des remplacements isomorphiques dans la muscovite.* Note de M. **Lucien Gatineau**, présentée par M. Jean Wyart.

Radoslovich [1] a publié récemment une redétermination de la structure de la muscovite. Dans la couche tétraédrique, les tétraèdres ont effectué une rotation d'environ 13° autour d'un axe sensiblement normal au feuillet, par rapport à la structure idéalisée de Jackson et West [2].

D'autre part, les longueurs des liaisons entre l'atome central et les oxygènes des sommets montrent qu'il existe deux types de tétraèdres, correspondant aux deux sites cristallographiques possibles :

$Si_1 - O_C$	$1{,}69_5$ Å	$Si_2 - O_C$	$1{,}59_6$ Å
$Si_1 - O_D$	$1{,}68_2$ »	$Si_2 - O_D$	$1{,}58_1$ »
$Si_1 - O_E$	$1{,}68_9$ »	$Si_2 - O_E$	$1{,}62_3$ »
Moyenne........	$1{,}69_0$ »	Moyenne........	$1{,}60_0$ »
$Si_1 - O_A$	$1{,}71_0$ »	$Si_2 - O_B$	$1{,}64_8$ »
Moyenne........	$1{,}69_5$ »	Moyenne........	$1{,}61_2$ »

Sur la base de ces distances interatomiques Radoslovich conclut : « les longueurs des liaisons dans la muscovite montrent que les positions tétraédriques sont partiellement ordonnées, les sites Si_2 étant occupés presque complètement par des atomes Si et les positions Si_1 par des atomes $Si_{1/2}\,Al_{1/2}$ en moyenne ».

La localisation des substitutions sur un seul des deux sites tétraédriques était en contradiction avec les conclusions d'un travail en cours d'achèvement sur la distribution de ces substitutions, travail effectué à partir des mesures de la diffusion des rayons X en dehors des domaines de Bragg. Cette distribution exigeait que les deux sites jouent le même rôle dans la répartition des substitutions.

Nous avons repris par la méthode des moindres carrés [3] les résultats publiés. Les facteurs de structure ont été calculés à chaque cycle en tenant compte de l'analyse chimique du minéral utilisé par Radoslovich et en attribuant aux cations des tétraèdres la distribution correspondant aux conclusions du Mémoire.

L'affinement a été conduit ainsi jusqu'à ce qu'il y ait stabilisation des paramètres sur la quatrième décimale. Nous avons constaté alors que les longueurs des liaisons tétraédriques ne présentaient pas entre elles d'écart supérieur à 0,03 Å. Il était alors logique d'abandonner la répartition précédente et de revenir à une distribution statistique du type $Si_{3/4}Al_{1/4}$ sur chacune des deux positions tétraédriques. Au terme de ce second stade d'affinement, les paramètres se sont fixés définitivement aux valeurs ci-après (tableau I).

Les facteurs de reliabilité, $R = (\Sigma \mid F_{obs} - F_{cal} \mid)/\Sigma \mid F_{obs} \mid$, obtenus sur la base des nouvelles coordonnées, montrent une très nette diminution

par rapport aux valeurs existant au préalable (tableau II). Les facteurs R publiés par Radoslovich, calculés sur les « intensités mesurées seulement », l'avaient été sur les réflexions photométrées seules, par conséquent l'appréciation de l'amélioration de la structure doit se faire en comparant les deux dernières colonnes.

TABLEAU I.

Atomes.	*x*.	*y*.	*z*.	B.
Al	0,250 6	0,085 0	0,000 3	0,8
O_A	0,463 0	0,944 1	0,053 0	0,7
O_B	0,382 6	0,253 1	0,053 3	0,8
OH	0,458 1	0,561 0	0,050 5	0,6
Si_1	0,466 1	0,928 2	0,135 4	0,8
Si_2	0,452 1	0,257 5	0,135 1	0,6
O_C	0,416 3	0,093 6	0,168 1	1,1
O_D	0,250 5	0,808 9	0,156 6	1,1
O_E	0,254 3	0,371 2	0,168 4	1,0
K	0,000 0	0,098 9	0,250 0	1,7

TABLEAU II.

	Toutes les réflexions.	Réflexions non nulles.	Réflexions photométrées.	Publication de Radoslovich.
R_{okl}	0,12	0,09	0,06	0,12
R_{hol}	0,09	0,08	0,07	0,13
R_{total}	0,16	0,12	0,08	0,17

Les longueurs des liaisons à l'intérieur des tétraèdres, calculées d'après les nouveaux paramètres s'établissent alors aux valeurs ci-dessous :

$Si_1 - O_C$	$1{,}65_7$ Å	$Si_2 - O_C$	$1{,}63_5$ Å
$Si_1 - O_D$	$1{,}63_4$ »	$Si_2 - O_D$	$1{,}63_6$ »
$Si_1 - O_E$	$1{,}66_1$ »	$Si_2 - O_E$	$1{,}63_5$ »
$Si_1 - O_A$	$1{,}66_1$ »	$Si_2 - O_B$	$1{,}65_1$ »

Si nous comparons ces résultats à la distance interatomique correspondant à la composition moyenne $Si_{3/4}\ Al_{1/4} - O$: $1{,}64_5$ Å nous constatons que l'écart maximal n'est que de 0,016 Å.

Il nous est donc permis d'affirmer, en conclusion de ce travail d'affinement complémentaire que, aux erreurs résiduelles près, les longueurs des liaisons sont identiques dans chacun des deux sites tétraédriques. La composition chimique moyenne du cation central, confirmée par la longueur de liaison mesurée, s'établit statistiquement à $Si_{3/4}\ Al_{1/4}$. Les rotations des tétraèdres signalées par Radoslovich sont, elles, conservées dans cet affinement à 2° près.

(1) E. W. RADOSLOVICH, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 919.

(2) W. W. JACKSON et J. WEST. *Z. Kristall.*, 76, 1930, p. 211 et 85, 1933, p. 160.

(3) W. R. BUSING et H. A. LÉVY, *A cristallographic least squares refinement program for the* I. B. M. 704, Oak Ridge National Laboratory.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Production directe de paires d'électrons par mésons* π^- *de* 16 BeV *en émulsions nucléaires.* Note (*) de M. **Silvio Mora**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'interaction électromagnétique de particules chargées plus lourdes que les électrons, avec production de paires d'électrons dans le champ coulombien du noyau, a été étudiée expérimentalement dans quelques travaux [(1), (2), (3)].

Ce problème est étudié ici à l'aide des émulsions nucléaires irradiées par mésons π^- de 16 BeV. On a déjà précisé (4) les conditions d'exposition, les caractéristiques des plaques employées et, de plus, les critères de sélection des traces. Ces critères font exclure la présence d'électrons parmi les traces sélectionnées qui ont été explorées en longueur à la vitesse de 15 cm/h; une telle vitesse garantit une bonne efficacité d'exploration.

Sur un parcours total de 244,5 m, 23 événements, avec énergie de la paire supérieure à 10 MeV, ont été trouvés et classés comme vrais exemples de production directe de paires d'électrons par les mésons π^- (triplets électromagnétiques). La coupure à 10 MeV a été appliquée à cause de la difficulté d'observer les triplets où les électrons ont une énergie très basse (3).

La caractéristique essentielle des triplets électromagnétiques est la présence de trois branches au minimum qui sortent du point de l'interaction du côté opposé de la particule incidente; une des trois branches se trouve dans la direction même du primaire et les mesures de diffusion multiple montrent, dans la limite des erreurs de mesure, qu'il s'agit d'une particule d'énergie presque égale à celle du primaire; dans la plupart des cas, la seule mesure de $p\beta$ décide la nature des deux autres branches qui sont au minimum d'ionisation.

A cette énergie l'événement peut être considéré comme un phénomène de diffraction inélastique (5) et l'on peut trouver une limite supérieure à l'angle de déviation de la particule incidente. Le moment longitudinal du noyau, d'après le principe d'indétermination, est à peu près égal à $\hbar/r$, où r est la dimension efficace de la région d'interaction. Un tel moment peut être négligé auprès du moment transversal maximal $m_\pi c$ qui correspond au rayon des forces nucléaires.

Avec cette condition extrême, l'angle de déviation de la particule incidente de moment p_i est

$$\theta_{\max} \simeq \frac{m_\pi c}{p_i} = 0°,5.$$

En effet, dans tous les triplets électromagnétiques observés, l'angle de déviation de la particule incidente est beaucoup plus petit. Cette mesure a été effectuée en projection horizontale et verticale sur la trace du méson π^-

avant et après le point d'interaction par une cellule de 5 000 μm, employant la méthode de la flèche.

On trouve que l'angle moyen de déviation en projection horizontale est ($0^o,00 \pm 0^o,017$), c'est-à-dire présente une dispersion moyenne qui est égale à l'angle moyen qu'on trouve dans les mesures de diffusion multiple sur les mésons primaires, employant la même cellule de 5 000 μm ([4]). En projection verticale la déviation est dans les limites des erreurs de mesure ($\sim 0^o,1$).

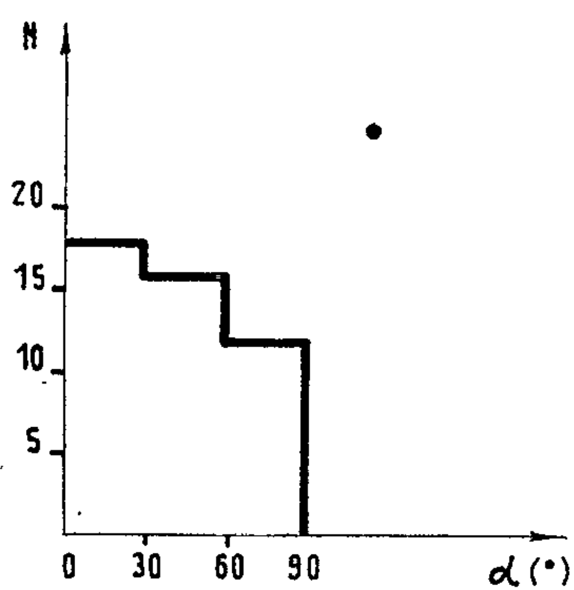


FIG. 1

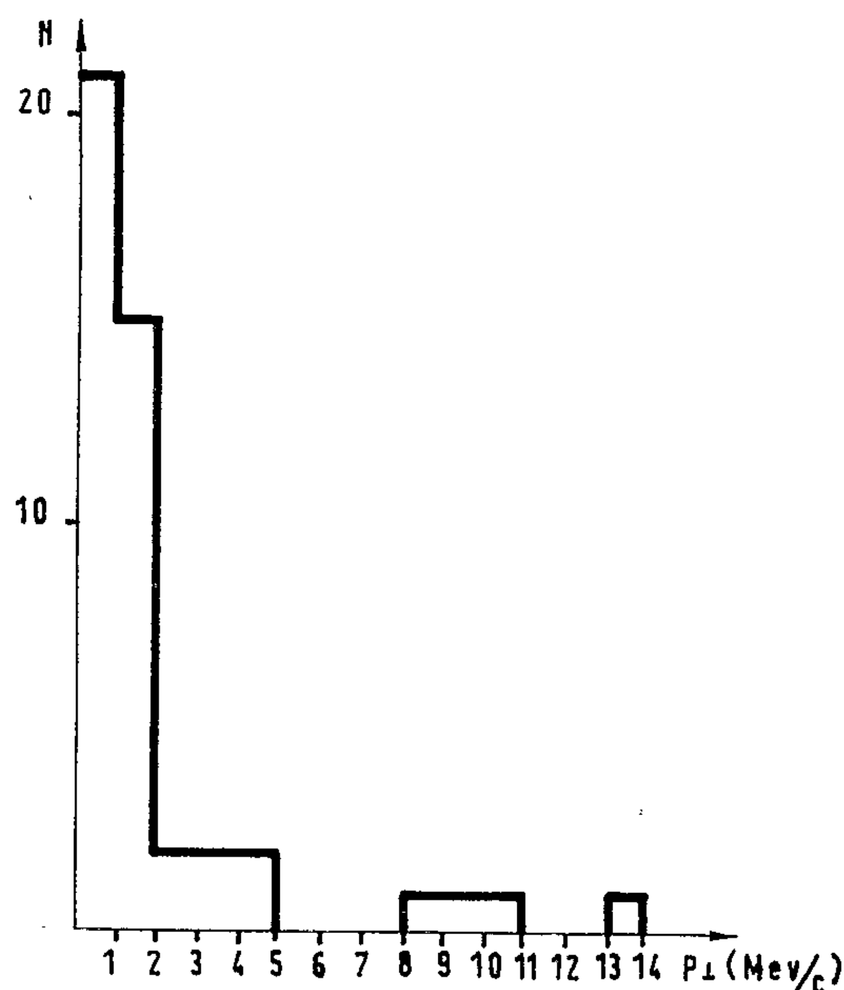


FIG. 2

Les mesures d'ionisation et de diffusion multiple faites sur les branches au minimum de trois triplets qui présentent une branche avec une déviation du primaire inférieure à 1° mais supérieure à celle précisée, ont montré, dans les limites de cette statistique, qu'il s'agit, dans ces cas, de triplets d'origine nucléaire. On a pu reconnaître avec certitude la nature de ces triplets par la présence, dans tous les cas observés, d'une branche au moins, dont l'ionisation, mesurée sur 4 000 blobs, est bien séparée de celle des électrons et des mésons primaires et se trouve dans la région du minimum de la courbe ionisation-énergie ([6]) où la mesure de $p\beta$ donne beaucoup de confiance.

Dans le but de mettre en évidence une éventuelle perte géométrique, on donne en figure 1 la distribution des angles entre le plan horizontal et les plans formés par les électrons et le primaire. On peut en déduire la perte de quatre événements.

La présence de « pseudo-triplets » parmi les triplets trouvés peut être considérée comme négligeable ([7]). Tout à fait négligeable ($\ll 1$) est le nombre de paires dues à des traces rapprochées accidentellement de

moins de 1 μm, comme on l'a vérifié dans une exploration en volume autour de quelques primaires. Les 23 événements sont aussi distribués dans les intervalles suivants de l'énergie totale de la paire :

E (MeV).		E (MeV).	
10-30	9	50-100	3
30-50	9	> 100	2

Si l'on considère la perte géométrique, le libre parcours moyen dans l'intervalle d'énergie envisagé est : $\lambda = 9{,}1^{+2,1}_{-1,5}$ m. Ce résultat s'accorde avec celui trouvé dans un précédent travail ([3]), où l'on a fait une comparaison avec la théorie ([8]).

Pour avoir des indications plus précises sur la nature des particules qui causent les triplets, on a fait une exploration en longueur des primaires après le point d'interaction.

On a trouvé six étoiles d'interaction nucléaire dans un parcours total de 263 cm, c'est-à-dire un libre parcours moyen $\lambda = 44^{+31}_{-12}$ cm qui s'accorde avec la valeur trouvée pour les étoiles d'absorption produites par les mésons π^- dans les mêmes plaques ([4]).

En figure 2 la distribution des moments transversaux des électrons est montrée. Les basses valeurs des moments confirment les déviations observées sur les primaires au point d'interaction. On peut utiliser ces valeurs des moments transversaux pour avoir quelque indication sur le rayon d'interaction. D'après le principe d'indétermination, on a

$$\overline{\Delta p_\perp^2}\,.\,\overline{\Delta r^2} \geqq \hbar^2.$$

On trouve que

$$\sqrt{\overline{\Delta r^2}} \geqq 0{,}6\,.\,10^{-11}\ \text{cm}.$$

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) M. Avan et L. Avan, *Nuovo Cimento*, 6, 1957, p. 1950.

([2]) B. P. Roe et S. Ozaki, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1022.

([3]) D. Evans, A. Hossain, F. M. Votruba, A. Wataghin, C. M. Fisher, A. Mason, W. Venus, V. Pelosi, L. Tallone, I. Ahmed, A. Ghani, M. M. Kasim, M. A. Shaukat, F. Baldassare, A. Caforio et D. Ferrero, *Conférence Internationale d'Aix-en-Provence sur les particules élémentaires*, 1961, p. 79.

([4]) S. Ciurlo, E. Picasso, G. Tomasini, A. Gainotti, C. Lamborizio et S. Mora, *Nuovo Cimento*, 27, 1963, p. 791.

([5]) E. L. Feinberg et I. Pomerancuk, Suppl. *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 652.

([6]) Shapiro, *Handbuch der Physik*, XLV.

([7]) C. Piron, M. Gaillond, P. H. Rosselet et M. Biasutti, *Helv. Phys. Acta*, 33, 1960, p. 945.

([8]) F. F. Ternovskii, *Jetp*, 37 (10), 1960, p. 565.

(*Institut de Physique de l'Université de Parme.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Détection des activités β sur un chromatogramme en couche mince avec un scintillateur gélifiable.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Roucayrol** et **Pierre Taillandier**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Pour détecter les activités β sur un chromatogramme en couche mince il convient d'imprégner celle-ci avec un scintillateur gélifiable. Les photons de fluorescence sont vus par un photomultiplicateur à travers une « fente » au-dessus de laquelle défile le support en verre du chromatogramme.

L'analyse chromatographique sur couche mince d'un support pulvérulent s'est avérée à ce point sensible et rapide qu'elle prend partout la place de celle sur papier filtre. Quand les substances à séparer sont marquées avec un isotope qui n'émet que des rayons β mous, une éventualité fréquente en Biologie, leur détection avec un compteur de Geiger-Müller ou même à écoulement gazeux est à tout le moins inefficace du fait de l'auto-absorption. Pour remédier à cette situation nous proposons d'imprégner la couche mince avec un scintillateur gélifiable; ainsi que l'un d'entre nous l'a déjà observé avec du papier-filtre [1] une notable fraction de l'énergie des particules au lieu d'être absorbée par la couche mince est transformée en photons qui la traversent, car elle est devenue translucide, et sont vus par un photomultiplicateur suivi d'un ensemble électronique de comptage.

Les plaques chromatographiques sont préparées suivant la technique de Stahl; leurs dimensions sont de 50 × 200 mm et l'adsorbant de la silice sous une épaisseur de 0,250 ou 0,750 mm.

Les substances à séparer sont marquées au Carbone 14. Le scintillateur gélifiable est obtenu par addition de quelques grammes d'éthyl-2-hexanoate d'aluminium à 200 g d'un scintillateur liquide à base de toluène; de la proportion choisie dépend la rapidité de formation et la consistance du gel. Le détecteur est essentiellement un photomultiplicateur E. M. I. 9514 S surmonté d'un capuchon métallique dans lequel est sertie une lame de quartz de 8 × 60 mm; son pouvoir de résolution est accru si l'on colle sur la lame de quartz un écran en feuille d'aluminium percé d'une fente plus étroite. Un couplage optique par fluide silicone 60 000 cts assure une bonne transmission des photons depuis le chromatogramme jusqu'à la photocathode. Les plaques sont déplacées soit à la main — mais il faut alors opérer dans l'obscurité ou couper la haute tension — soit à l'aide d'un étrier en plexiglas tiré par un fil fin qui s'enroule sur un axe mû par un moteur électrique.

Traitement des plaques. — Le support en verre du chromatogramme est collé sur une feuille d'aluminium dont on relève les bords pour constituer une sorte de récipient dans lequel on versera successivement juste assez de scintillateur liquide pour imprégner la couche mince, et, quand

elle est devenue translucide, une dizaine de centimètres cubes de scintillateur gélifiable. Au bout de quelques minutes à la température ambiante, plus vite sous l'effet de la chaleur, un gel se forme qui protègera la couche mince contre l'abrasion et, surtout, maintiendra le scintillateur liquide en place. Le support en verre du chromatogramme est alors séparé de la feuille d'aluminium, nettoyé et séché; la feuille elle-même sert à enrober le gel et joue le rôle de réflecteur vis-à-vis des photons diffusés vers le haut en même temps qu'elle empêche l'évaporation du toluène. Sans cet enrobage les plaques conservent leur transparence pendant environ 24 h, avec lui pendant des semaines, avec lui et sous tension de vapeur saturante du solvant indéfiniment, à ce qu'il semble.

Résultats. — Le mouvement propre est d'autant plus bas que l'épaisseur du gel est plus faible; pour accroître la sensibilité des mesures on a donc intérêt, au moins dans certaines limites, à réduire celle-ci. Le rendement de la détection défini comme le rapport du nombre de coups par minute enregistré au-dessus d'une tâche à la radioactivité qu'elle est censée contenir d'après nos dilutions de solutions étalonnées est mesuré sans fente; il atteint 75 % sur couche de 0,250 ou 0,750 mm d'épaisseur.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) ROUCAYROL, OBERHAUSEN et SCHUSSLER, *Compte rendu de la Conférence internationale sur les radioisotopes dans la recherche scientifique* organisée à Paris par l'U. N. E. S. C. O., I, Pergamon press., 1958, p. 648-660.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Médecine de Paris, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une structure bitétraédrique de* $(H_2O)_4$ *et la formation de couple* p^+/e^- *dans l'eau.* Note (*) de M. **Georges Perrault**, présentée par M. Louis de Broglie.

On suppose, au complexe $(H_2O)_4$ une structure de symétrie cubique dont on détermine les éléments géométriques. On envisage la « dissociation » de l'eau sous la forme du découplage d'un atome d'hydrogène avec formation d'un « complexe activé ».

Nous supposons que dans l'eau liquide l'assemblage de molécules par groupes de quatre se fait suivant un motif de symétrie cubique, les sommets du cube élémentaire étant respectivement occupés par les groupes OH et les atomes d'hydrogène, l'ensemble apparaissant comme l'interpénétration de deux tétraèdres, l'un oxhydrile, l'autre hydrogène.

On peut déterminer géométriquement l'arête des deux tétraèdres ainsi que la place de chaque atome en tenant compte des dimensions de la molécule H_2O [(1), (2)], les atomes H des groupes OH se trouvant sur les diagonales du cube. On obtient les distances entre deux sites H : 1,48 Å et entre les centres de deux des atomes d'oxygène : 1,2 Å.

Chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes d'hydrogène dont trois occupent des sommets du cube. Ces trois dernières liaisons ne présentent aucune différence entre elles. On note l'analogie formelle entre cette structure et les systèmes cubiques du type ClNa. Elle rend compte de l'existence en milieu liquide d'un fort pourcentage de molécules H_2O présentant quatre liaisons OH ainsi que permettent de le supposer les propriétés diélectriques et le spectre infrarouge (3). La stabilité de l'édifice est assurée par un couplage électrostatique des liaisons OH.

Nous avons étudié les variations de l'énergie de liaison du proton le long d'une hauteur du tétraèdre formé par les pôles négatifs des dipôles équivalents aux molécules d'eau (4). Dans le système ainsi formé $(H_2O)_4\,p^+$ nous pouvons étudier les variations de l'énergie de liaison d'une charge négative située en un point de la même hauteur; nous constatons la présence d'une position stable.

Ce résultat nous amène à envisager un mécanisme pour la « dissociation » de l'eau. Nous envisageons la possibilité d'un découplage de l'atome d'hydrogène situé à l'un des sommets du cube élémentaire avec formation d'un proton et d'un électron participant à la formation d'un « complexe activé » instable $(H_7O_4)\,p^+\,e^-\,(H_2O)_n$, n pouvant être égal à 1, dont la décomposition spontanée pourra conduire soit à l'état initial, soit au couple ionique $(H_2O)_4\,p^+/e^-(OH)\,(H_2O)_{n-1}$.

L'existence de ce « complexe activé » permettrait d'expliquer la grande différence entre l'énergie de « dissociation » de l'eau et l'énergie recueillie lors de la neutralisation d'une base et d'un acide fort; celle-ci serait la

différence entre l'énergie de « dissociation » et l'énergie libérée par le passage spontané du complexe au couple ionique. On conçoit aisément la réaction inverse du fait que la formation du complexe activé est moins endoénergétique dans ce cas. Le découplage peut être le fait de la « dissociation » spontanée de l'eau aussi bien que de l'action des radiations, ce qui permettrait d'expliquer qu'il n'apparaît pas de différence entre les produits de l'ionisation par les radiations et ceux de la « dissociation » spontanée de l'eau ([5]).

Dans l'hypothèse de l'existence du couple p^+/e^- l'énergie d'activation de conductibilité sera la somme des énergies correspondant d'une part à l'électron et d'autre part au proton. La conductibilité peut s'expliquer par le transfert de ces deux corpuscules élémentaires d'un système $(H_2O)_4$ à un système voisin. A la cathode il y aura capture des protons avec formation d'atomes H activés qui pourront réagir avec le liquide ou avec l'électrode ([6]), les phénomènes cathodiques habituels apparaissant alors comme le résultat de processus réactionnels secondaires. On constate, en effet, l'extraction, par une cathode isolée de l'électrolyte, de protons libérant en solution des groupes $(OH)\,e^-$ qui provoquent la précipitation d'hydroxydes ([7]).

(*) Séance du 20 mai 1963.
([1]) BERNAL et FOWLER, *J. Chim. Phys.* 1, 1933, p. 533.
([2]) E. J. W. VERWEY, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 60, 1941, p. 890.
([3]) W. LUCK, *Z. Elektrochem.*, 67, 1963, p. 186.
([4]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4203.
([5]) A. H. SAMUEL et J. L. MAGEE, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1080.
([6]) E. DARMOIS, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 577.
([7]) P. JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1469.

(*Laboratoire de Chimie physique du Solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de fluoruration de quelques composés de l'uranium.* Note (*) de MM. **Gérard Vandenbussche** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

Les réactions entre le fluor et le dioxyde d'uranium UO_2, l'oxyfluorure UO_2F_2, l'oxyde U_3O_8 ont une cinétique analogue, du type « réaction à l'interface ».

Les réactions entre le tétrafluorure d'uranium UF_4, le dioxyde UO_2, l'oxyfluorure UO_2F_2, l'oxyde U_3O_8 et le fluor ont été étudiées en suivant la perte de poids de la substance solide en fonction du temps à l'aide d'une thermobalance. Les résultats obtenus étendent ceux déjà acquis pour UF_4 (1) au cas de UO_2, UO_2F_2 et U_3O_8.

Les réactions entre le fluor et les composés de l'uranium entrent dans le cadre général des réactions hétérogènes gaz + solide → gaz. En effet, quel que soit le composé initial, l'uranium est transformé en hexafluorure UF_6, gazeux dans les conditions de l'expérience.

Appareillage. — Il consiste essentiellement en une thermobalance Ugine-Eyraud, B. 60. L'établissement d'un contre-courant d'argon permet d'éviter la remontée du fluor dans le mécanisme de la balance.

Produits initiaux. — *a. Tétrafluorure d'uranium.* — Il est préparé par voie sèche ($UO_3 + H_2 \rightarrow UO_2 + H_2O$ à 600°C; $UO_2 + 4\,HF \rightarrow UF_4 + 2\,H_2O$ à 400°C). Il est purifié par extraction au méthanol de l'oxyfluorure. Impuretés : UO_2, U_3O_8 inférieures à 0,1 %; UO_2F_2 inférieure à 0,1 %.

b. Dioxyde d'uranium $UO_{2,00}$. — Il a été obtenu à haute température ($UO_3 + H_2 \rightarrow UO_2 + H_2O$ à 1300°C).

c. Oxyfluorure d'uranium. — Il est préparé par voie sèche ($UO_3 + 2\,HF \rightarrow UO_2F_2 + H_2O$ à 300°C). Impureté principale : tétrafluorure, 0,5 %.

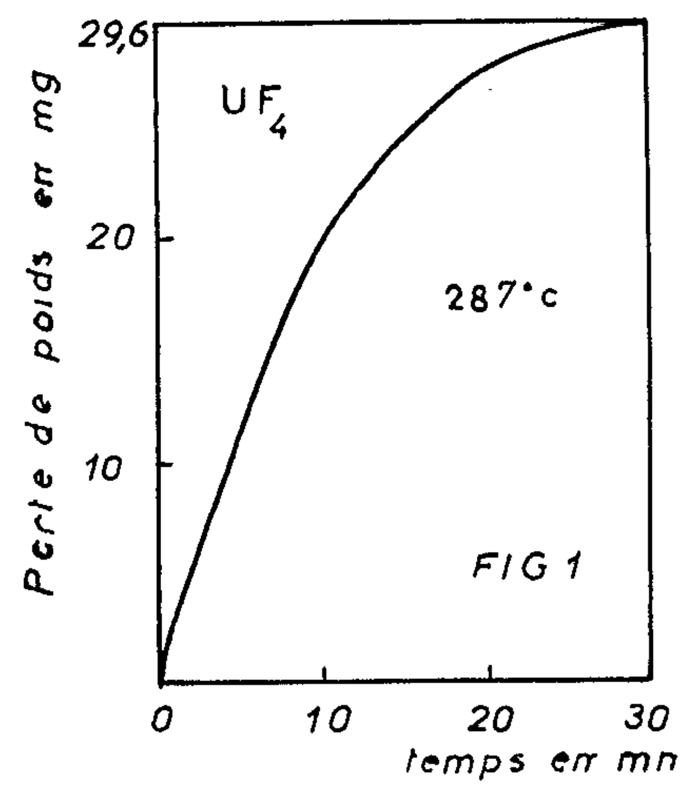
d. Oxyde U_3O_8. — Il est obtenu par chauffage à l'air à 900°C du dioxyde.

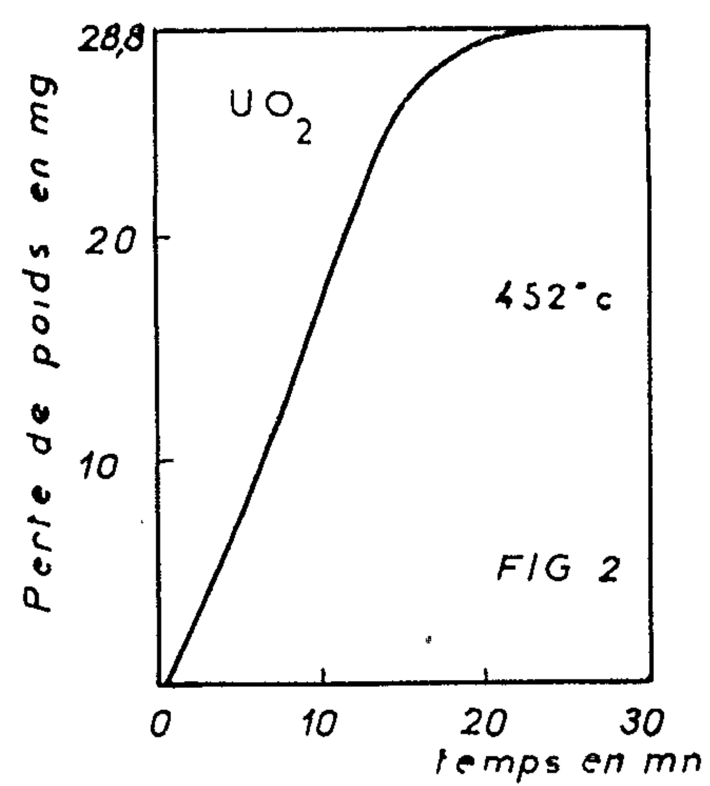
Les divers composés de l'uranium se présentent tous à l'examen microscopique sous forme de granules aux formes arrondies. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il a été nécessaire de préparer des échantillons de granulométrie voisine, par tamisage.

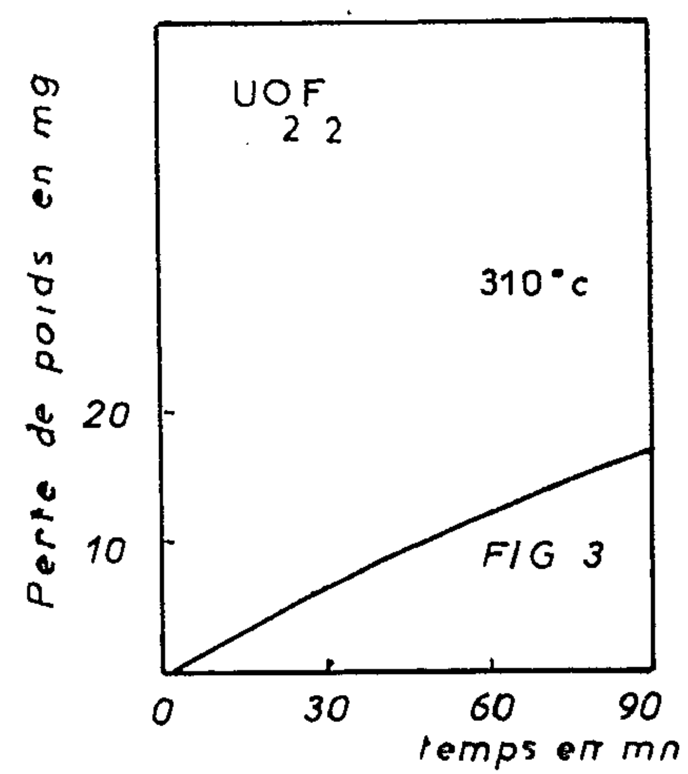
Les figures 1 à 4 représentent les enregistrements obtenus; le tableau résume les conditions expérimentales :

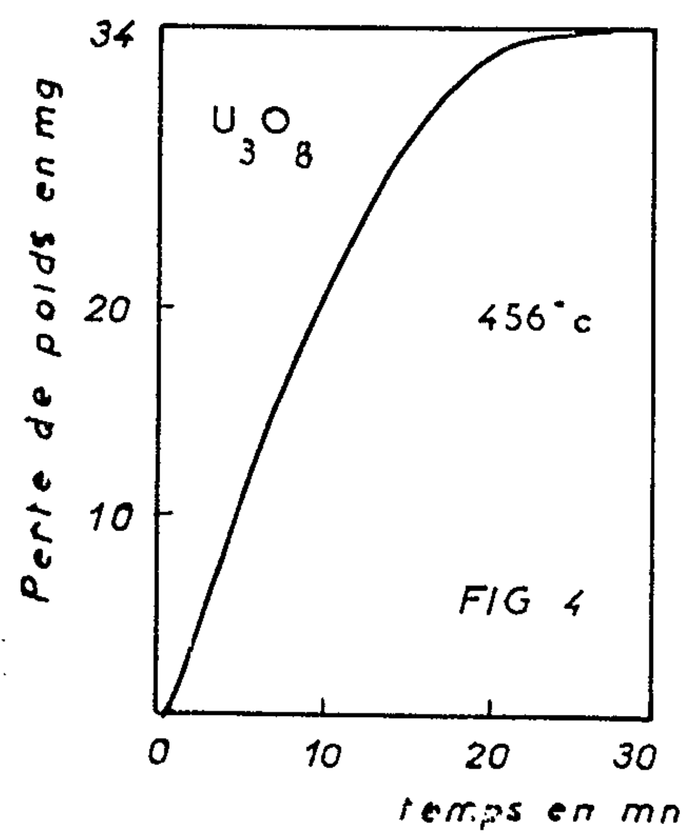
N°	Composé.	Poids du produit (mg).	Diamètre (mm) minimal.	Diamètre (mm) maximal.	Température (°C).
1..........	UF_4	29,6	0,197	0,310	287
2..........	UO_2	28,8	0,310	0,400	452
3..........	UO_2F_2	28,4	0,310	0,400	310
4..........	U_3O_8	34	0,310	0,400	456

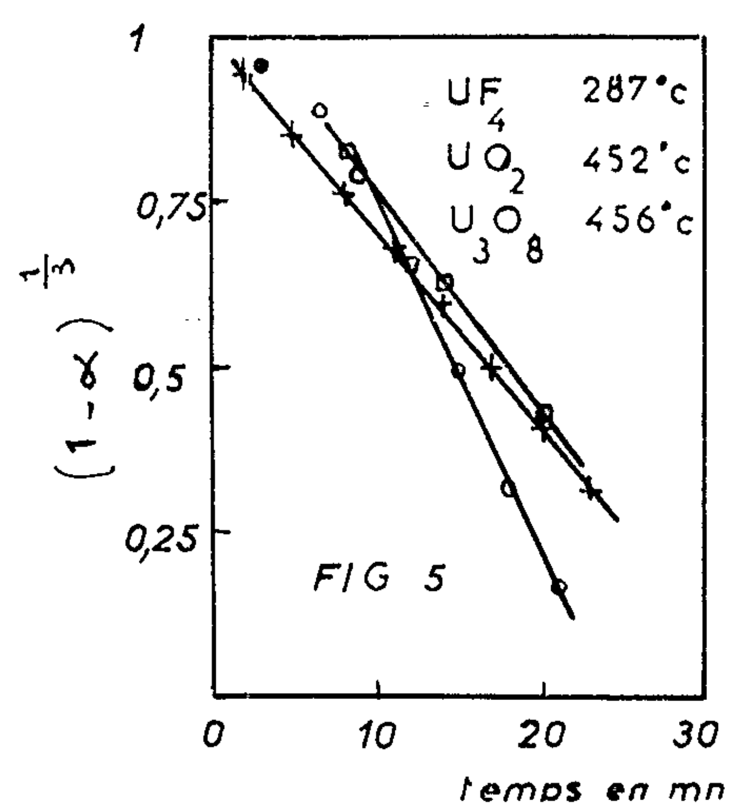
La forme des courbes obtenues permet de conclure que la cinétique observée est du type réaction à l'interface (2). B. Delmon (3) étend cette loi, qui supposait des grains sphériques, au cas de tout solide qui au cours de la réaction de réduit homothétiquement à lui-même.

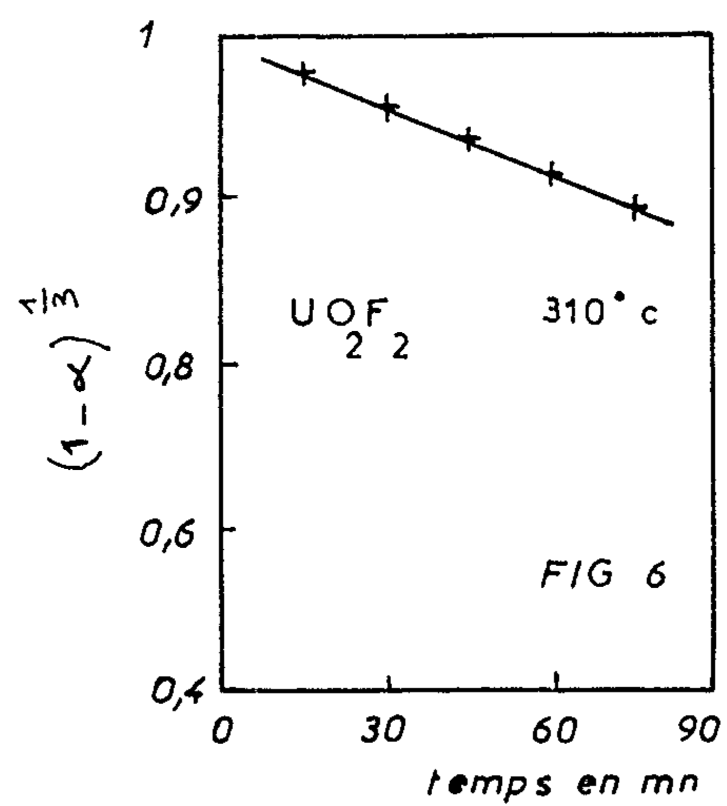

29,6
UF4
20
10
287°c
FIG 1
0
10
20
30
temps en mn
Perte de poids en mg


28,8
UO2
20
10
452°c
FIG 2
0
10
20
30
temps en mn
Perte de poids en mg


UOF2
310°c
20
10
FIG 3
0
30
60
90
temps en mn
Perte de poids en mg


34
20
10
Perte de poids en mg
U_3O_8
456° c
FIG 4
0
10
20
30
temps en mn


1
0,75
0,5
0,25
$(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$
UF_4 287° c
UO_2 452° c
U_3O_8 456° c
FIG 5
0
10
20
30
temps en mn


1
0,9
0,8
0,6
0,4
$(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$
UO_2F_2
310° c
FIG 6
0
30
60
90
temps en mn

Soient a_0, b_0, c_0 les trois demi-dimensions caractéristiques du grain et k_{1a}, k_{1b}, k_{1c} les vitesses d'avancement des interfaces réactionnels dans les trois directions correspondantes. Si le solide se transforme homothétiquement à lui-même on peut écrire

$$\frac{k_{1a}}{a_0}=\frac{k_{1b}}{b_0}=\frac{k_{1c}}{c_0}=k.$$

On a alors à l'instant t :

$$a=a_0-k_{1a}t=a_0(1-kt);\qquad b=b_0(1-kt);\qquad c=c_0(1-kt);$$

d'où le volume v à l'instant t :

$$v=\varphi abc=\varphi a_0b_0c_0(1-kt)^3\qquad(\varphi,\ \text{facteur de forme}).$$

Soit m la masse à l'instant t, ρ la densité du solide : $m=v\rho$.

Si l'on appelle α le degré d'avancement de la réaction, on a

$$\alpha=\frac{m_0-m}{m_0}\qquad\text{et}\qquad 1-\alpha=\frac{m}{m_0}=\frac{v}{v_0},\qquad\text{d'où}\qquad 1-\alpha=(1-kt)^3.$$

C'est-à-dire que

$$(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=1-kt.$$

k est appelé vitesse relative d'avancement des interfaces réactionnels.

Ainsi si l'on porte $(1-\alpha)^{1/3}$ en fonction du temps les courbes obtenues doivent être des droites, ce qu'on peut vérifier sur les figures 5 et 6. On remarque cependant que pour UF_4 et UO_2F_2 la droite ainsi obtenue peut être tracée dès le début de la réaction tandis que pour UO_2 et U_3O_8 il faut attendre un certain temps. Ceci peut s'expliquer par la formation d'un corps intermédiaire : $UO_2 + F_2 \rightarrow UO_2F_2$, ce que l'analyse chimique a vérifié.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) V. Y. Labaton et K. D. B. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 1959, p. 78.
(2) J. S. Anderson, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 781.
(3) B. Delmon, *Revue d'I. F. P.*, 16, 1961, p. 1177.

(*Département du Plutonium, C. E. A., Fontenay-aux-Roses et École Centrale des Arts et Manufactures.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion du phosphore dans le fer.*
Note (*) de M. **Georges Seibel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La diffusion du phosphore dans du fer purifié (pureté : 99,97 %) a été étudiée entre 850 et 1460°C, au moyen de couples soudés, constitués d'échantillons polycristallins du fer et d'alliage fer-phosphore, marqué au ^{32}P. La méthode de sectionnement de Gruzin a été étendue à ce type d'échantillons en utilisant le rayonnement β émis par ^{32}P, et son rayonnement X de freinage. Le coefficient de diffusion en volume dans le fer γ, mesuré entre 1280 et 1350°C, peut être représenté par $D_P^\gamma = 28,3 \exp(-69\,800/RT)$. Dans le fer α ou δ, on propose de même $D_P^{\alpha-\delta} \simeq 2,9 \exp(-55\,000/RT)$. La diffusion intergranulaire préférentielle du phosphore dans le fer se manifeste à toute température inférieure à 1250°C.

Bramley et coll. ont publié en 1935 [1] les résultats de six mesures du coefficient de diffusion du phosphore dans le fer. Ces expériences de diffusion avaient été effectuées dans un domaine restreint de température (940-1040°C); par suite de la teneur relativement élevée en phosphore de la zone de diffusion étudiée, on peut admettre que les coefficients de diffusion calculés correspondent à la phase α du fer.

Dans le présent travail, la diffusion du phosphore dans le fer a été étudiée au moyen de l'isotope radioactif du phosphore ^{32}P utilisé comme radio-indicateur.

On a préparé des couples soudés, constitués d'échantillons polycristallins de fer (pureté : 99,97 %) et d'alliage fer-phosphore à 0,07 % de phosphore marqué au ^{32}P, suivant les mêmes techniques que celles utilisées dans l'étude de la diffusion du soufre dans le fer [2]. Ces couples ont été soumis à un recuit isotherme de diffusion, à diverses températures, échelonnées entre 850 et 1460°C.

Comme le ^{32}P est un émetteur de rayonnement β dur, on ne peut pas tracer la courbe de diffusion par les méthodes simples utilisées pour le ^{35}S qui est un émetteur β très mou [2]. On a donc étendu au cas des couples soudés la méthode préconisée par Gruzin [3] dans le cas des échantillons de diffusion obtenus par la méthode du dépôt mince : on fait des sectionnements successifs du couple parallèlement au plan de soudure (qu'on peut prendre comme origine des abscisses) et l'on mesure l'intensité superficielle résiduelle I_n émise par les sections successives du couple d'abscisse x_n. Soient C (x), la concentration en phosphore à l'abscisse x et μ le coefficient d'absorption exponentielle dans l'échantillon du rayonnement émis par ^{32}P. On a

$$I_n = k\int_{x_n}^{\infty} C(x)\exp[-\mu(x-x_n)]\,dx$$

et en dérivant par rapport à x_n on trouve

$$\mu I_n - \frac{dI_n}{dx_n} = kC(x_n).$$

Cette relation permet de tracer la courbe de diffusion C (x_n) dans un échantillon de diffusion semi-infini quelconque, quel que soit le mode de diffusion, à condition de pouvoir définir des conditions de mesure de I_n pour lesquelles l'absorption dans l'échantillon du rayonnement émis par le radioindicateur soit exponentielle.

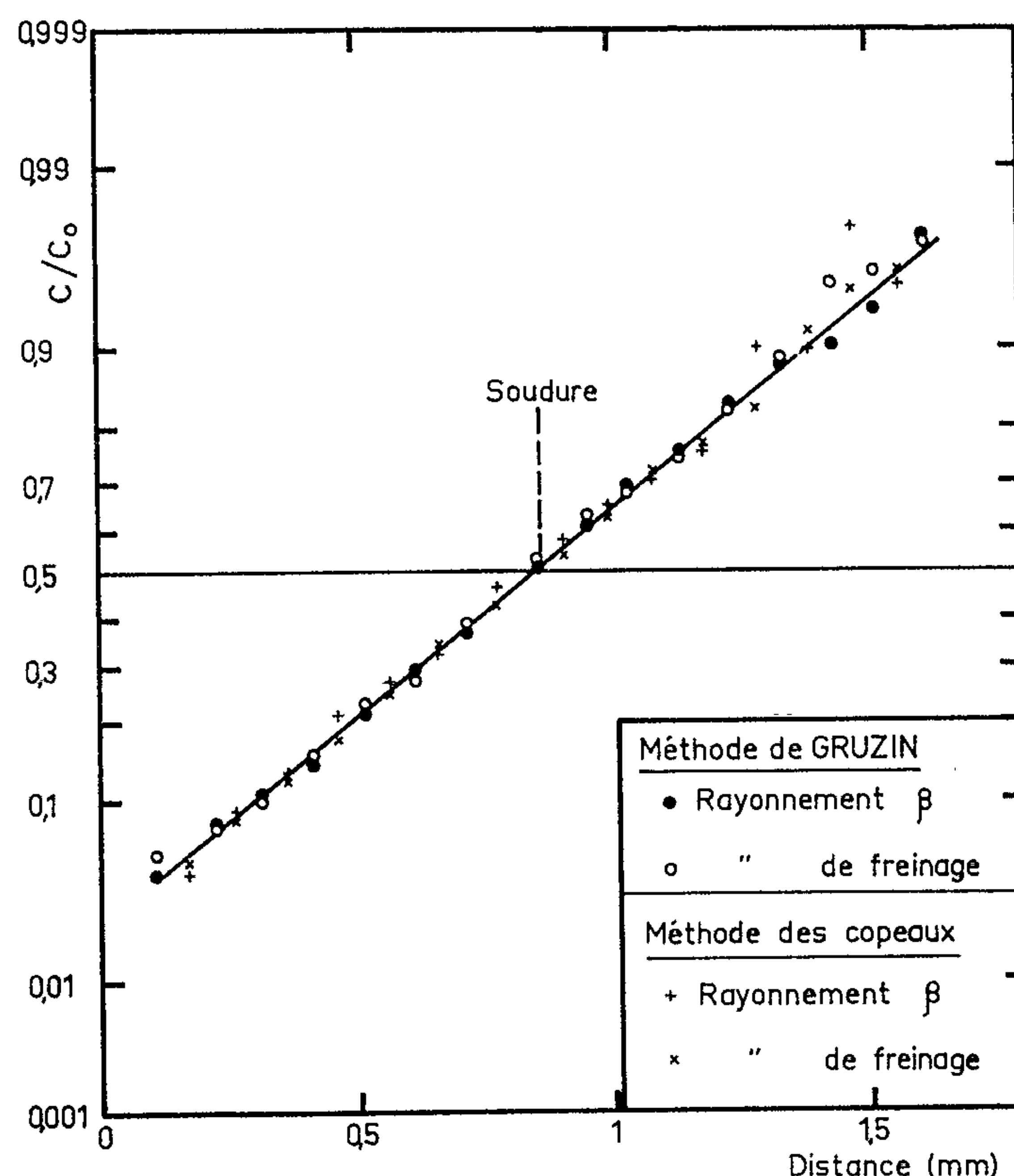


Fig. 1. — Comparaison des méthodes d'établissement de la courbe de diffusion dans les couples soudés (coordonnées gaussoarithmétiques). (Traitement de diffusion : température, 1284°C; durée, 39 h 30 mn.)

Cette condition a été obtenue de deux manières dans le cas du ^{32}P :

— en mesurant le rayonnement β de ^{32}P au moyen d'un compteur de Geiger-Müller à travers un écran en nickel de 0,1 mm d'épaisseur;

— en mesurant le rayonnement X produit par le freinage de ce rayonnement β dans un écran en fer de 1 mm d'épaisseur, au moyen d'un ensemble de comptage à scintillations dont le seuil de discrimination inférieur était fixé à 145 keV.

Ces deux méthodes de mesure indépendantes employées pour tous les échantillons ont donné des résultats en bon accord. De plus, on a confirmé les résultats obtenus sur l'un des échantillons en employant la méthode classique de sectionnement et mesure de l'activité des copeaux (*fig.* 1).

On a enfin examiné, par autoradiographie des sections successives, l'aspect du front de diffusion, et par micrographie la taille du grain α, γ ou δ révélé par attaque thermique à la surface des échantillons.

Les résultats obtenus sont les suivants (*fig.* 2) :

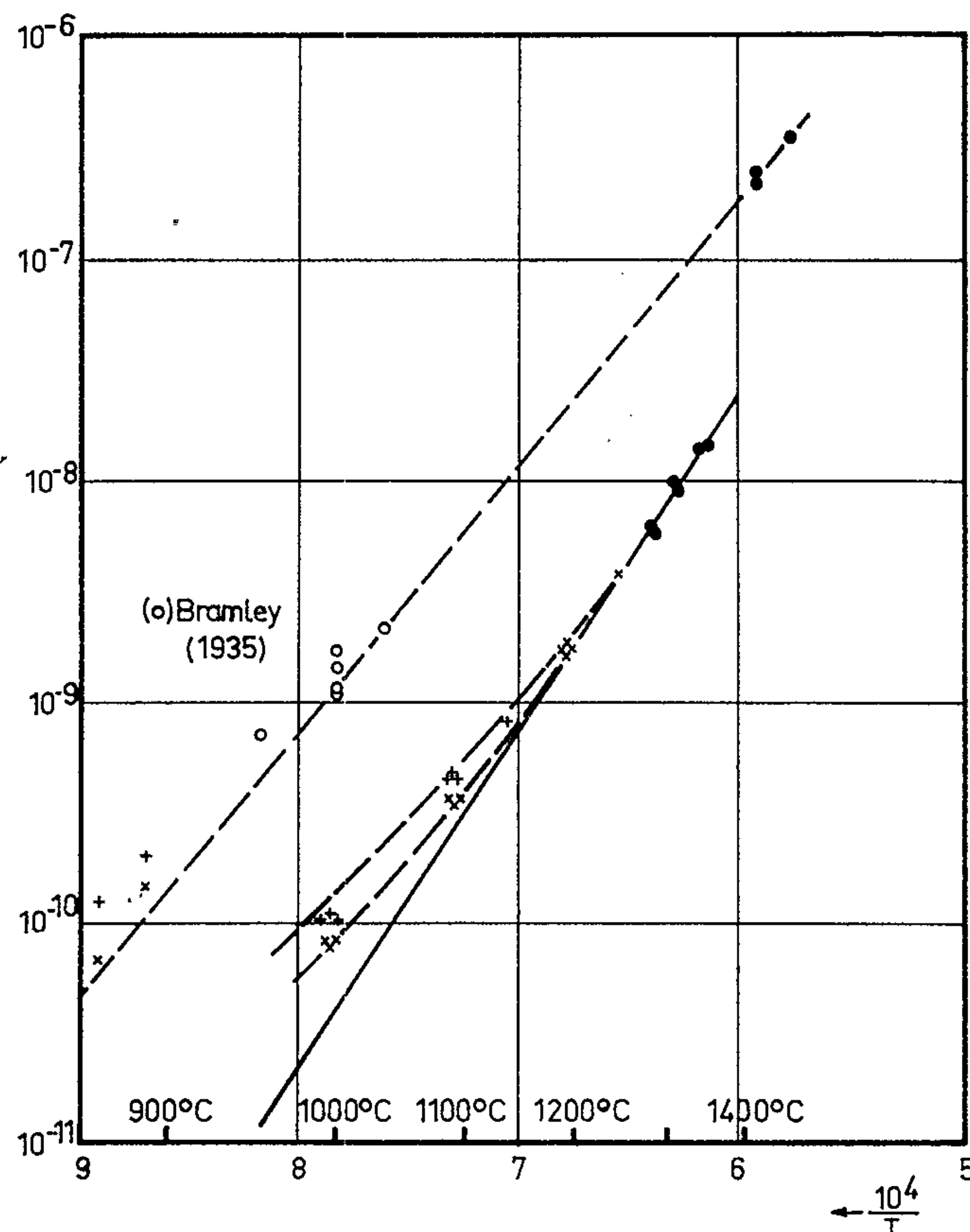


Fig. 2. — Variation du coefficient de diffusion du phosphore dans le fer (en coordonnées logarithmiques, cm^2/s), en fonction de l'inverse de la température absolue.
● Diffusion en volume.
Diffusion intergranulaire préférentielle :
+ nombre de grains élevé; × nombre de grains faible.

1° Le coefficient de diffusion en volume du phosphore mesuré dans le fer γ entre 1280 et 1350°C peut être représenté par la relation

$$D_{\gamma}^{P} = 28{,}3 \exp\left(-\frac{69\,800}{RT}\right).$$

2° Il se produit une diffusion intergranulaire préférentielle, qui a été mise en évidence par autoradiographie (*fig.* 3) au-dessous de 1250°C dans le fer γ et au-dessous de 907°C dans le fer α; elle modifie la forme des courbes de diffusion des couples soudés si la taille des grains des deux éléments du couple est différente, de la même manière que dans le cas du soufre ([2]).

Les coefficients de diffusion apparents, calculés dans chaque élément du couple par la méthode de Hall ([4]) sont sensiblement constants, et dépendent de la taille du grain (*fig.* 2).

3° La diffusion dans le fer δ a lieu en volume. Aucune mesure de la diffusion du phosphore dans des monocristaux de fer α n'ayant été publiée,

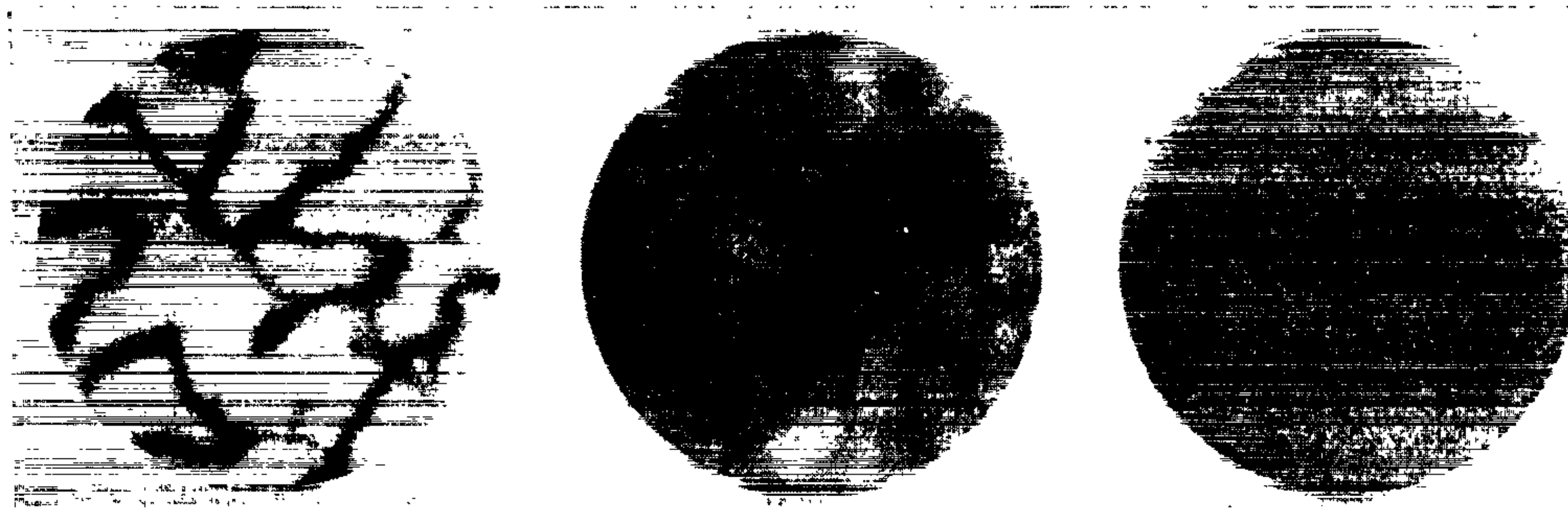


Fig. 3. — Autoradiographie de sections planes des couples de diffusion parallèles au plan de soudure ($0{,}01 < C/C_0 < 0{,}05$).
(*a*) 1000°C; (*b*) 1198°C; (*c*) 1284°C.

on en est réduit à proposer une équation provisoire représentant la diffusion en volume du phosphore dans le fer α et δ :

$$D_P^{\alpha-\delta} \simeq 2{,}9 \exp\left(-\frac{55\,000}{RT}\right),$$

en notant que les deux essais effectués avec des échantillons de fer α avaient un gros grain, et que la droite qui représente cette équation passe au voisinage des points expérimentaux de Bramley ([1]).

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) A. Bramley, F. W. Haywood, A. F. Cooper et J. T. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 707.
([2]) G. Seibel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3182.
([3]) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 86, 1952, p. 289.
([4]) L. D. Hall, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 87.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude cinétique de l'oxydation de zirconium aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Marcel Perdereau** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cinétique d'oxydation du zirconium a déjà fait l'objet de nombreuses recherches [(1) à (7)]. La plupart du temps ces travaux ont correspondu à des essais de longue durée aux températures élevées et n'ont pu être effectués sur un métal de grande pureté.

Nous avons cherché pour notre part à préciser les vitesses initiales d'oxydation et à comparer celles-ci en utilisant des métaux de diverses puretés. La cinétique a été suivie à l'aide d'une thermobalance de type Mac Bain.

Nous avons utilisé trois types de zirconium : Kroll, Van Arkel et Van Arkel purifié. Leurs teneurs en impuretés sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

Impuretés (en 10^{-6}).	Zirconium. Kroll.	Van Arkel.	Van Arkel purifié.
Hg	190	2 500	100
Fe	1 000	1 200	25
O_2	1 000	100	65
N_2	150	10	10
H_2	25	10	12
C	Inclusions	–	–

Ces métaux étaient laminés à une épaisseur de 0,5 mm et des plaquettes de $1 \times 1,5 \times 0,05$ cm étaient ensuite découpées. Elles subissaient un chauffage sous vide ($Po_2 \sim 10^{-7}$ mm de mercure; température : 800°C), afin d'assurer la recristallisation du métal avant l'oxydation. Elles étaient ensuite polies aux papiers et chimiquement dans un bain contenant 10 % de HF, 45 % HNO_3, 45 % H_2O. Les réactions s'effectuaient en atmosphère d'oxygène purifié. La pression était mesurée à l'aide d'un manomètre en U à phtalate de butyle ou à mercure selon le domaine de pression choisie. Le grand volume de l'enceinte réactionnelle et des introductions contrôlées de gaz permettaient de stabiliser la pression. Les résultats cinétiques obtenus mettent en évidence, d'une part l'influence de la pureté du métal sur la vitesse de réaction, d'autre part celle de la pression d'oxygène.

Afin de préciser les lois cinétiques et l'influence de la pureté, une comparaison de l'oxydation des trois types de zirconium à notre disposition a été effectuée, à 700, 800 et 900°C, pour une pression de 1 cm de mercure d'oxygène et un temps total de réaction de 200 mn. Les courbes obtenues en portant $\Delta m/s$ en milligrammes par centimètre carré en fonction du temps

sont indiquées sur la figure 1. Dans celle-ci les premières minutes ne sont pas représentées à cause des oscillations du ressort dues à l'introduction de l'oxygène et au décalage résultant de la poussée radiométrique. On voit clairement que le zirconium pur s'oxyde dans tous les cas moins vite que le zirconium Van Arkel non purifié, et celui-ci moins vite que le zirconium Kroll.

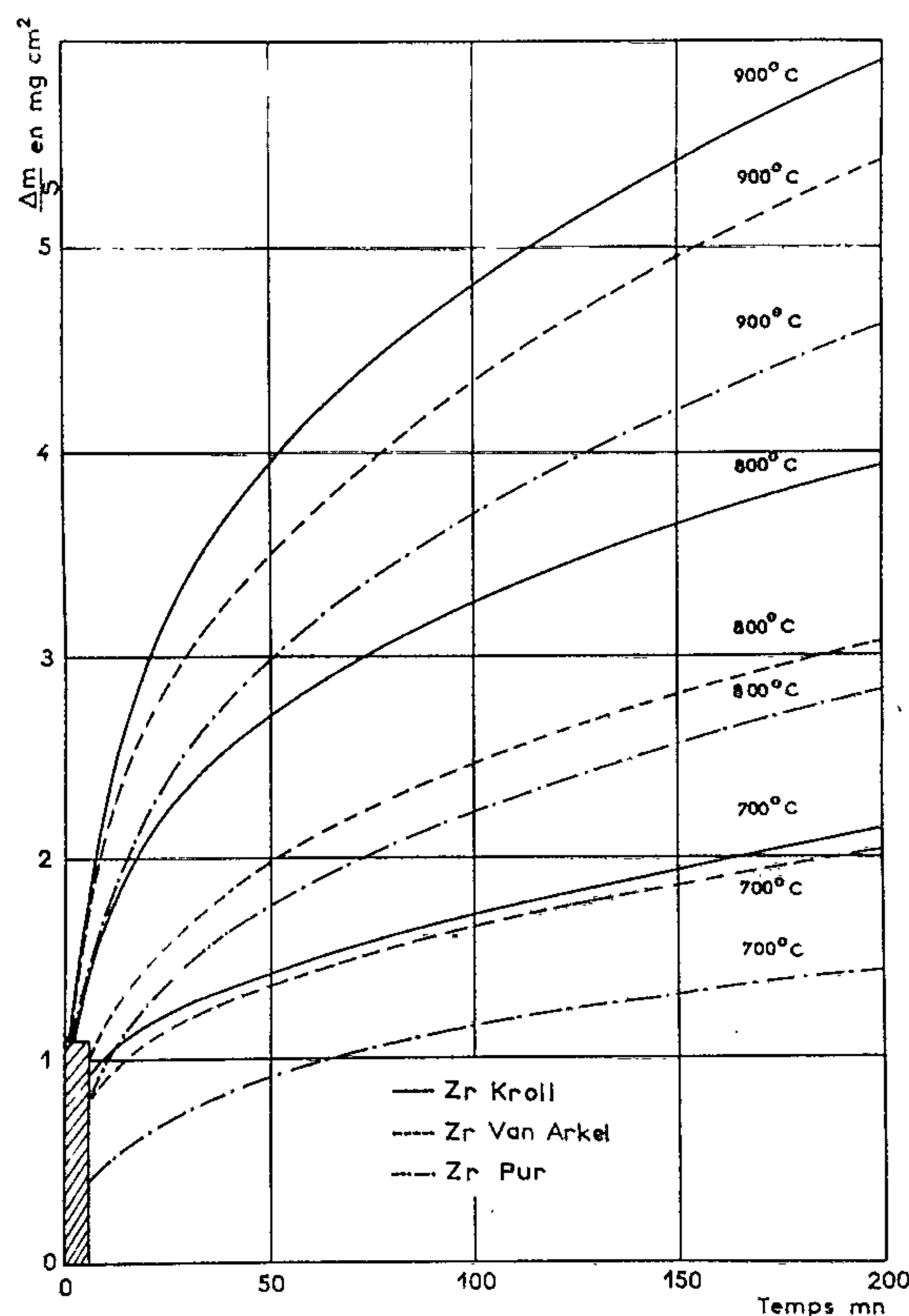


Fig. 1. — Oxydations à 850°C sous 2 mm d'Hg d'O_2 :
● Face voisine de 100; +O Face voisine de 110; O Polycristal.

L'analyse des courbes montre que l'augmentation de poids par unité de surface Δm/s suit en fonction du temps t une loi de la forme

$$(\Delta m/s)^n = kt.$$

Les résultats concernant l'exposant n et la constante k en fonction du métal utilisé et de la température θ sont réunis dans le tableau II.

On constate que l'exposant n varie entre 3 et 4 pour les métaux les moins purs; il reste par contre toujours très voisin de 3 pour le zirconium pur dans les intervalles de temps et de température que nous avons choisie.

Si l'on porte $(\Delta m/s)^3$ en fonction du temps, on obtient rigoureusement des droites avec le zirconium pur; celles-ci sont indiquées sur la figure 2. L'énergie d'activation de la réaction obtenue avec ce métal est égale à 40 kcal/mole, résultat en bon accord avec les données antérieures de la littérature [(3), (4), (5)].

TABLEAU II.

θ (°C).	Zirconium Kroll. n.	Zirconium Kroll. k.	Zirconium Arkel. n.	Zirconium Arkel. k.
700	3,8	$6{,}9.10^{-4}$	4	7.10^{-4}
800	3,7	51 »	3	23 »
900	3,2	175 »	3,4	133 »

θ (°C).	Zirconium pur. n.	Zirconium pur. k.
700	2,9	$2{,}5.10^{-4}$
800	2,8	19 »
830	2,9	29 »
900	3	84 »

L'influence de la pression sur la vitesse d'oxydation a été étudiée uniquement sur le zirconium Kroll par suite pour l'instant des difficultés d'obtention de métal pur. Les courbes obtenues à 700°C à diverses pres-

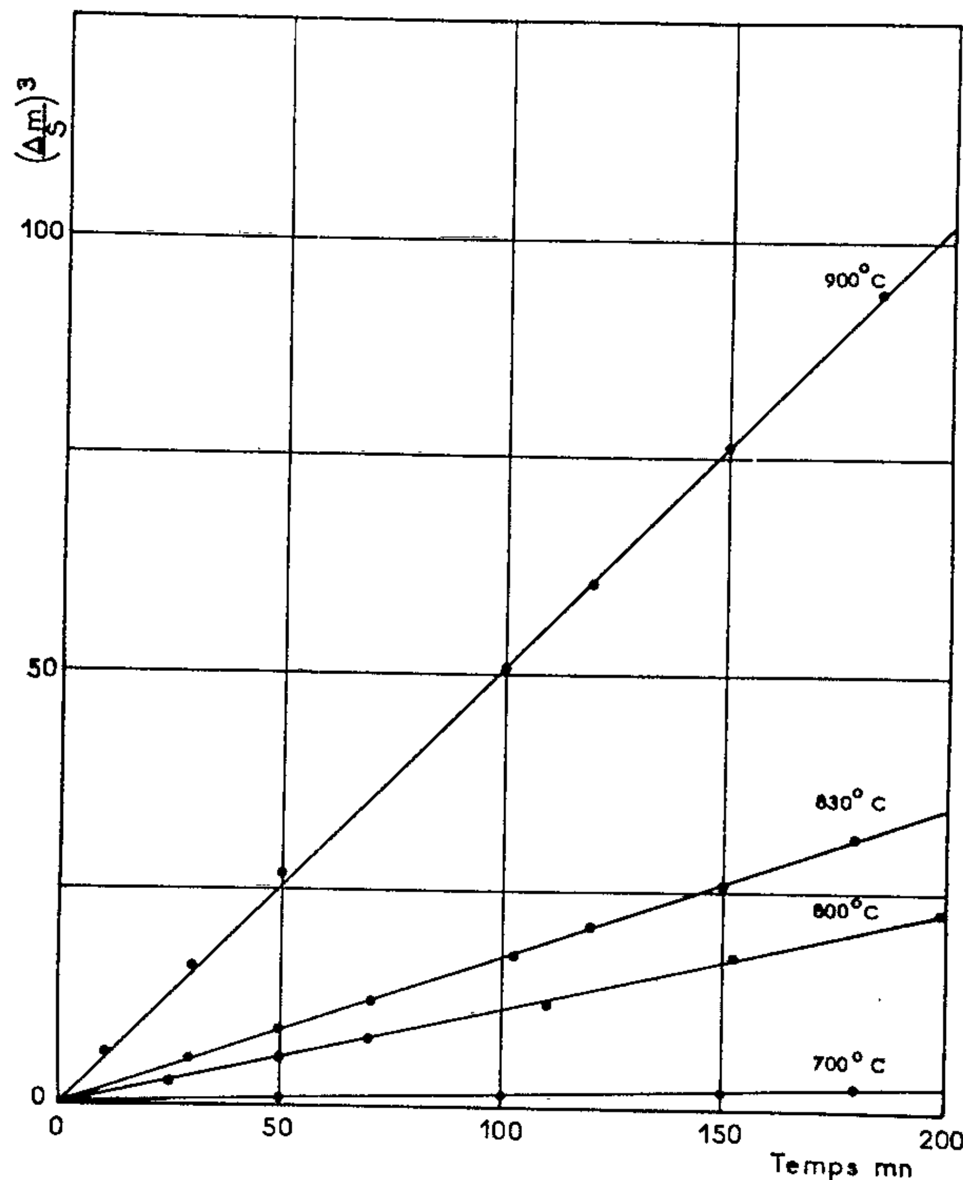


Fig. 2. — Zirconium pur. Oxydations à 850°C dans l'air à pression atmosphérique :
● Face voisine de 100; + Face voisine de 111;
○ Face voisine de 110; ○ Polycristal.

sions d'oxygène entre 10^{-1} et 30 cm sont reproduites sur la figure 3. On obtient des courbes analogues à 800°C entre 10^{-2} et 10 cm d'oxygène. Dans ces deux cas on constate que la vitesse de réaction passe par un maximum pour une pression de l'ordre du centimètre de mercure d'oxygène. Cet abaissement de la vitesse de réaction au-dessus d'une certaine pression apparaît également dans le cas de l'oxydation du titane [2], métal qui

présente de grandes analogies avec le zirconium. Nous pensons que cette influence de la pression d'oxygène peut résulter d'un défaut de stœchiométrie de la couche d'oxyde. Cette dernière est noire et bien adhérente. Des diagrammes Debye-Scherrer, soit en retour sur les échantillons oxydés, soit sur l'oxyde décollé puis broyé, ne présentent pas d'autres raies que

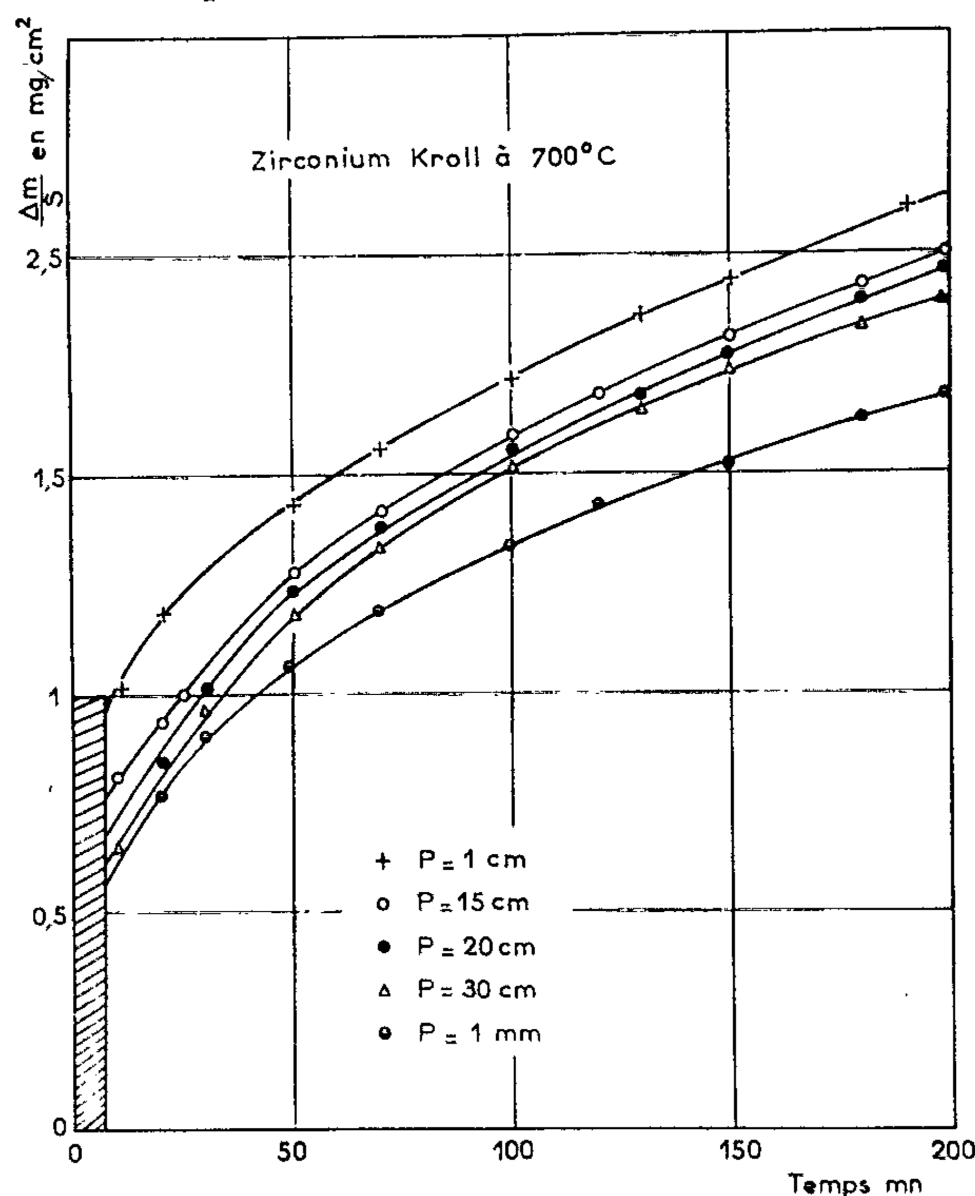


Fig. 3. — Oxydations à 900°C dans l'air à pression atmosphérique :
● Face voisine de 100; + Face voisine de 111;
○ Face voisine de 110; ○ Polycristal.

celle de la zircone monoclinique. Indiquons que, par chauffage sous vide secondaire de zircone amorphe obtenue par précipitation à partir d'une solution d'oxychlorure, nous avons pu également obtenir de la zircone noire. Si on la chauffe à l'air elle redevient blanche, sa couleur habituelle. Teichner, Juillet et Prettre [10] expliquent des expériences analogues sur l'alumine par une perte d'oxygène.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *J. Metals*, 9, 1957, p. 394.
(2) D. CUBICCIOTI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4138.
(3) J. BELLE et M. W. MALLET, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 339.
(4) L. F. KENDALL, R. G. WHEELER et S. H. BUSCH, *Nucl. Sc. Eng.*, *U.S.A.*, 3, n° 2, 1956, p. 171.
(5) H. A. PORTE, J. G. SCHNIZLEIN, R. C. VOGEL et F. D. FISCHER, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 506.
(6) G. SAINFORT, *Mém. Sc. Rev. Métall. Fr.*, 56, n° 7, 1959, p. 704.
(7) J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3710 et p. 4168.
(8) D. WHITWHAM, J. BOGHEN et J. HÉRENGUEL, *Revue Alu.*, 244, 1957, p. 1.
(9) P. KOFSTAD, K. HAUFFE et H. KJÖLLESDAL, *Acad. Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 239.
(10) S. TEICHNER, F. JUILLET et M. PRETTRE, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1959, p. 1491.

(*E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e;
et Faculté des Sciences de Reims.)

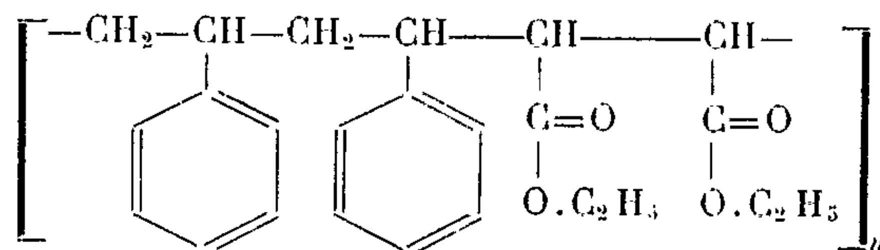
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymère styrène-butène-2.3 diol-1.4. Préparation et identification.* Note de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Georges Champetier.

Données expérimentales sur l'obtention du copolymère styrène-butène-2.3 diol-1.4, par réduction du copolyester de styrène et de maléate d'éthyle.

Des travaux récents [(1), (2)] ont montré l'intérêt que présente la réduction des polyesters ou copolyesters par l'hydrure de lithium-aluminium, en vue de l'obtention des polyols difficiles à préparer par polymérisation ou copolymérisation directe des monomères correspondants. Faisant suite à ces travaux, nous étudions, dans la présente Note, la réduction du copolyester styrène-maléate d'éthyle contenant, dans sa chaîne moléculaire, des séquences de deux groupements ester, encadrées par des motifs volumineux de styrène.

Copolymère styrène-maléate d'éthyle. — Il est préparé selon le principe classique de copolymérisation radicalaire, déjà employé par un autre chercheur (3). On chauffe pendant 16 h, à 57°, un mélange de styrène et de maléate d'éthyle dans le rapport molaire de 1 : 3, contenant 3 % en poids de peroxyde de benzoyle comme initiateur. Après refroidissement, une addition d'éther de pétrole sépare le polymère sous la forme de coacervat. Purifié par redissolution dans l'acétone et une nouvelle coacervation par le même précipitant, il donne après séchage sous vide un produit blanc représentant 20 % en poids des monomères mis en œuvre. Il semble qu'on se trouve en présence d'un vrai copolymère ne contenant pas d'homopolymères. En effet, l'absence de polystyrène est prouvée, par la dissolution complète du produit dans l'acide acétique, dans lequel le polystyrène resterait insoluble. La présence du deuxième homopolymère doit être exclue du fait de la très faible aptitude du maléate d'éthyle à la polymérisation.

La formule du copolyester statistique



est déduite de l'analyse élémentaire.

Analyse : calculé %, C 75,90; H 8,42; O 15,68; trouvé %, C 75,90; H 8,05; O 16,05.

Préparation du copolymère styrène-butène-2.3 diol-1.4. — Le copolyester décrit, dissous dans du tétrahydrofuranne, est versé lentement, avec agitation, dans une suspension composée de cinq fois la quantité théorique

d'hydrure de lithium-aluminium dans ce même solvant. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux, avec forte agitation, pendant 14 h, puis laissé au repos, pendant 30 h, à la température ambiante. Une addition d'eau et d'acide chlorhydrique concentré décompose alors le complexe organométallique formé au cours de la réduction, en libérant le copolyol. Celui-ci, lavé à l'eau et à l'éther, et séché sous vide, donne un produit blanc avec un rendement de 94,3 %.

La formation du copolyol est confirmée par la comparaison de son spectre infrarouge avec celui du copolyester. Ainsi, les bandes de fortes intensités — celle du groupe carbonyle, à 5,77 μ, et une autre, à 8,00-8,65 μ, caractéristique du groupement maléate d'éthyle — présentes dans le spectre du copolyester, disparaissent presque entièrement, ne laissant qu'une faible bande à 5,65 μ dans le spectre du copolyol, dans lequel, au contraire, apparaissent une bande caractéristique du groupe hydroxyle, à 2,9 μ, et une autre bande large, à 9,75 μ, correspondant aux vibrations des alcools primaires. Le groupement styrénique se manifeste dans les deux spectres par des bandes situées vers 13,15 et 14,32 μ.

Nous avons admis que le motif du copolyol est analogue à celui du copolyester, contenant donc deux unités styréniques pour une unité de butène-2.3 diol-1.4.

Analyse : calculé %, C 81,03; H 8,11; O 10,81; trouvé %, C 80,49; H 8,80; O 10,71.

Le copolyol est soluble à froid dans l'alcool benzylique, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, l'acide acétique, l'acétone, la pyridine, et, à chaud, dans l'isopropanol; dans ce dernier solvant, il reprécipite au refroidissement. Il est insoluble dans l'eau, le méthanol, le glycol, l'éther et le benzène. Sa viscosité intrinsèque en solution acétonique, à 25°, est $[\eta] = 0{,}08.10^2$ ml.g^{-1}. Il faut encore mentionner une propriété caractéristique du copolyol, qui est son point de fusion (F 316°) beaucoup plus élevé que celui du copolyester (F 180°). Ce fait doit provenir de la faculté des polyols de former des associations par des ponts d'hydrogène.

(1) J. Petit et B. Houel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1427.

(2) F. Boyer-Kawenoki, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1792; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1967.

(3) F. M. Lewis et F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1533.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et stabilité des acides α-silicomolybdiques réduits.* Note (*) de MM. **René Massart** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

A la suite d'un travail antérieur montrant qu'on peut réduire à l'état pentavalent 2 ($n = 2$) ou 4 ($n = 4$) des atomes Mo (sur les 12) de l'acide α-silicomolybdique, nous avons isolé ces acides réduits. Alors que l'acide non réduit est tétracide, et aisément décomposable au-dessus de pH 4, les composés à $n = 2$ et $n = 4$ sont respectivement hexa- et octo-acides, et résistent à l'alcalinisation. Cependant, celui à $n = 2$ se dismute.

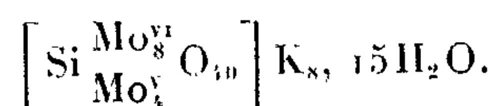
Dans une Note précédente [1], nous avons montré l'existence de deux composés réduits de l'acide α-silicomolybdique, renfermant respectivement $n = 2$ et $n = 4$ atomes de Mo^{V} sur les 12 au total. Nous avons réussi à les isoler à l'état cristallisé.

L'acide silicomolybdique de concentration $5/12.10^{-2}$ M en acide était préalablement réduit en milieu chlorhydrique M/2, soit par électrolyse, soit par l'action du molybdène trivalent 0,1 M sous ses différentes formes [2]. Les solutions d'acides α réduits $n = 2$ ou $n = 4$ sont alors traitées par de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que sa concentration soit comprise entre 3 et 5 M. On dépose alors la quasi-totalité de l'acide α réduit. Le filtrat contient de l'acide molybdique et du molybdène pentavalent complexé avec les ions Cl^{-} [3]. Les cristaux sont séchés dans un dessiccateur à vide, en présence d'anhydride phosphorique et de pastilles de soude pour absorber l'eau et l'acide chlorhydrique. On vérifie que ces cristaux sont ceux des acides α réduits, soit $n = 2$, soit $n = 4$ par dissolution en milieu acide. On dose alors le molybdène réduit par manganimétrie et, en comparant au dosage spectrophotométrique, on constate qu'à titre égal en permanganate, les spectres coïncident avec ceux des composés que nous avions mis en évidence dans nos recherches systématiques de réduction.

Nous avons isolé, en milieu alcalin le sel de potassium du composé à $n = 4$; il suffit d'ajouter, à une solution de l'acide réduit, une solution ammoniacale à forte concentration de chlorure de potassium : la précipitation est immédiate. Par redissolution du précipité en milieu acide et dosage spectrophotométrique, on retrouve la totalité de l'acide réduit de départ.

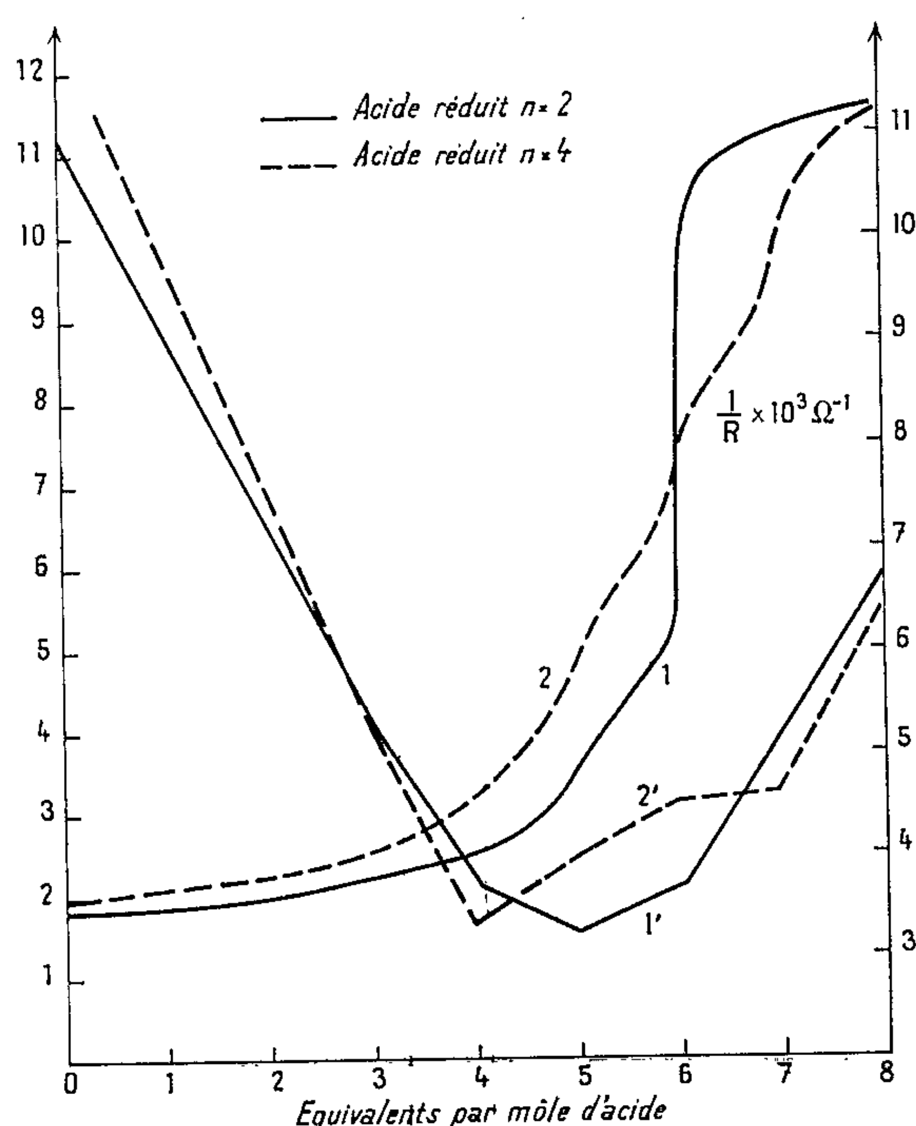
Étant donné l'importance que nous attribuons à ce composé, nous avons porté toute notre attention sur son analyse. La silice a été dosée (après réoxydation) par spectrophotométrie à pH 2,9 en présence de molybdate en excès; le Mo total a été dosé de la même façon, mais en présence d'un excès de silicate, et Mo^{V} par $KMnO_4$, le dosage étant suivi

par potentiométrie; le potassium a été dosé par le tétraphénylborure, l'eau étant obtenue par calcination. Nous avons ainsi déduit la formule brute

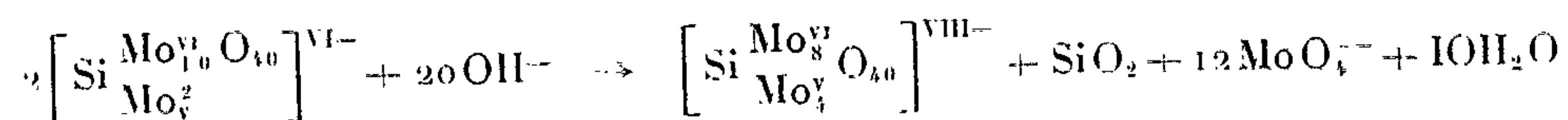


$$\left[\mathrm{Si}\,{}^{\mathrm{Mo}^{\mathrm{VI}}_{8}}_{\mathrm{Mo}^{\mathrm{V}}_{4}}\,\mathrm{O}_{40}\right]\mathrm{K}_{8},\ 15\,\mathrm{H_2O}.$$

Il importe de remarquer que le rapport Mo/Si est bien 12, et qu'il n'y a pas eu de dégradation par les ions OH^- comme dans le cas des composés non réduits, qui donnent naissance, soit à des séries à plus faibles proportion de Mo, soit aux constituants eux-mêmes (silice + molybdate).



Si l'on essaie d'obtenir de la même façon le sel de potassium de l'acide à $n = 2$, les mesures spectrophotométriques et la manganimétrie montrent qu'on aboutit au composé à $n = 4$. Ceci ne peut s'expliquer que par une dismutation en composé à $n = 4$ et composé non réduit, qui n'étant pas stable dans ces conditions de pH, se scinde en silice et molybdate, si bien qu'en définitive la réaction globale sera



$$2\left[\mathrm{Si}\,{}^{\mathrm{Mo}^{\mathrm{VI}}_{10}}_{\mathrm{Mo}^{\mathrm{V}}_{2}}\,\mathrm{O}_{40}\right]^{\mathrm{VI}-} + 20\,\mathrm{OH}^- \rightarrow \left[\mathrm{Si}\,{}^{\mathrm{Mo}^{\mathrm{VI}}_{8}}_{\mathrm{Mo}^{\mathrm{V}}_{4}}\,\mathrm{O}_{40}\right]^{\mathrm{VIII}-} + \mathrm{SiO_2} + 12\,\mathrm{MoO_4^{2-}} + 10\,\mathrm{H_2O}$$

La cinétique de cette dismutation en solution est actuellement étudiée. Quelques sels de cæsium et métallamines ont été décrits par ailleurs (6).

Nous avons ensuite étudié les courbes de titrage des acides réduits. Les cristaux étaient redissous dans l'eau, on vérifiait l'absence d'acide chlorhydrique par $AgNO_3$.

L'acide à $n = 2$ a été titré par NaOH M/2 en solution de concentration $5/12.10^{-2}$ en acide et M/2 en NaCl, afin d'opérer à force ionique constante (courbe 1); on met ainsi en évidence six acidités, dont une moyenne et une faible. Les pH sont très stables jusqu'à pH 7; au-delà, ils évoluent avec le temps en raison de la réaction de dismutation.

L'acide à $n = 4$ a été titré de même à la concentration $6,6/12.10^{-2}$: on met en évidence sept acidités dont une moyenne et deux faibles. La courbe 2 représente des mesures instantanées, car au-delà de pH 7 il y a également évolution avec le temps. On notera que si les deux acides ont leurs quatre premières acidités sensiblement de même force, au-delà celles de l'acide $n = 4$ sont toujours inférieures aux acidités correspondantes de l'acide $n = 2$. La huitième n'apparaît pas sur la courbe de titrage, parce qu'elle doit être très faible, mais elle a été mise en évidence par la précipitation du sel de potassium.

Le titrage conductimétrique confirme les résultats précédents, et l'on titre bien six acidités pour $n = 2$ (courbe 1') et sept pour $n = 4$ (courbe 2').

Enfin, par spectrophotométrie, nous avons obtenu un spectre caractéristique pour chaque forme ionisée.

Tous ces résultats confirment les hypothèses [(4), (5)] sur le processus de réduction, chaque étape se faisant avec addition de $2\,e^-$ et $2\,H^+$.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(1) P. Souchay et R. Massart, *Comptes rendus*, 258, 1960, p. 1699.
(2) L. Guibe et P. Souchay, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 780.
(3) J.-P. Simon et P. Souchay, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 220, 1956, p. 1402.
(4) Strickland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 862.
(5) D. Burnel, D. Hauden et L. Malaprade, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3423.
(6) H. Hahn et W. Becker, *Naturwiss.*, 29, n° 22, 1962, p. 513.

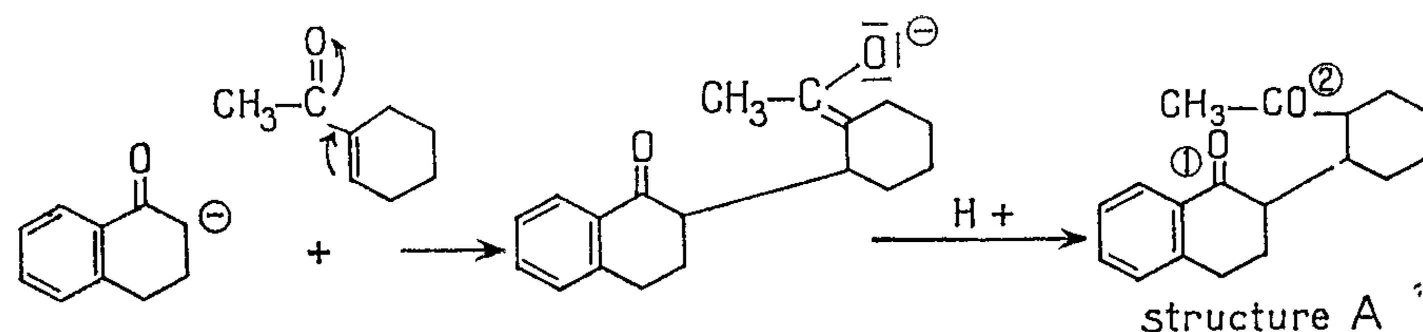
(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la réaction de condensation des alcanoyl-1 cyclohexène-1 avec les α-tétralones.* Note (*) de Mme **Denise Cagniant**, présentée par M. Marcel Delépine.

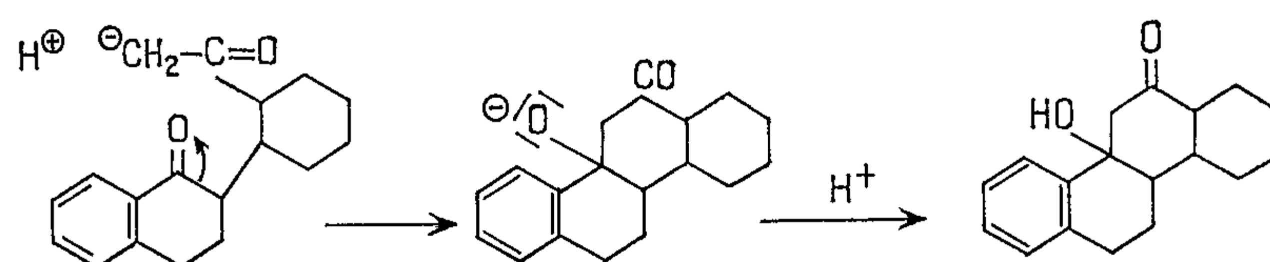
Nous avons entrepris l'étude spectrographique (ultraviolet, infrarouge, résonance magnétique nucléaire) des chrysènes mono-, di-, tri- et tétraméthylés sur les régions K_1 et K_2 ([1]). Nous obtenons ces dérivés par réduction de Clemmensen, ou réaction de Grignard, suivies de déshydrogénation par C/Pd à 30 %, des céto-2 décahydrochrysènes correspondants. Ceux-ci résultent de la condensation des α-tétralones avec les alcanoylcyclohexènes dont les substitutions respectives sont choisies en fonction du dérivé chrysénique désiré. Cette technique, due à Rapson et Robinson ([2]), a permis jusqu'ici d'obtenir le chrysène [([3]), ([4])], mais a échoué pour la préparation de méthylchrysènes ([4]), par suite de réactions secondaires de clivage et migrations de radicaux méthyles se produisant au cours de la déshydrogénation par le sélénium [([4]), ([5]), ([6])].

Dans la présente Note nous décrivons le mécanisme réactionnel de condensation de l'α-tétralone avec l'acétylcyclohexène et la structure des composés cétoniques obtenus.

Le premier stade comporte une réaction de Michaël (fixation d'un méthylène réactif sur une double liaison conjuguée à une fonction carbonylée). L'attaque est faite par un carbanion formé aux dépens de la tétralone sous l'action de NH_2Na. L'effet —E du carbonyle dans les cétones α, β-éthyléniques crée en β un centre positif ([7]) et la condensation se fait de la façon suivante :



Cette molécule est ensuite le siège d'une réaction d'aldolisation qui peut avoir lieu, *soit en milieu alcalin* par départ d'un proton en α du C=O en 2 avec formation d'un carbanion qui attaque le C=O en 1 :



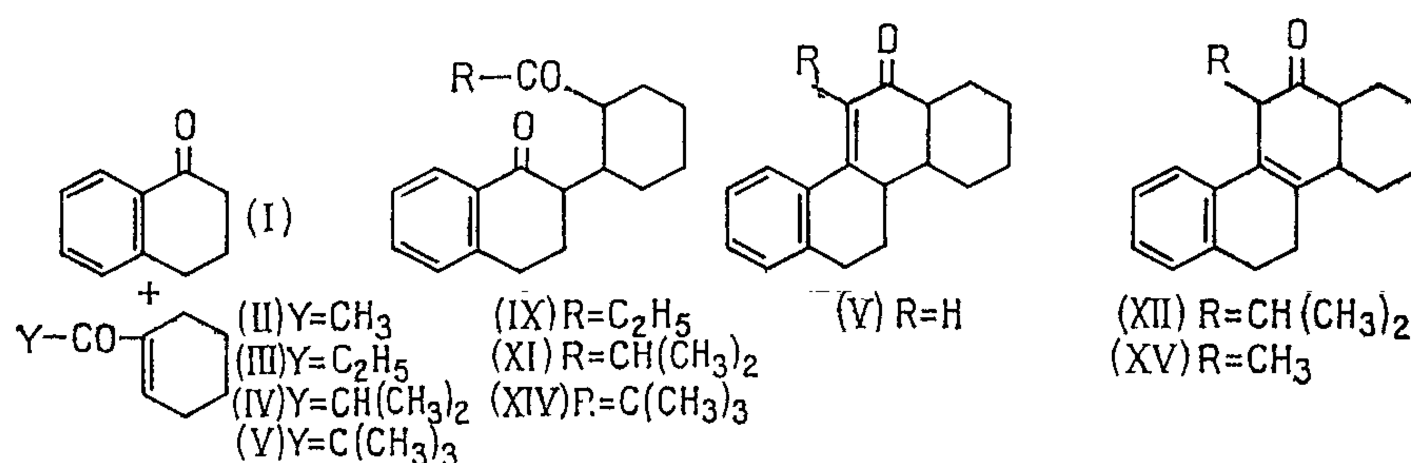
soit en milieu acide par fixation d'un proton sur le C=O en 1 et formation d'un carbocation qui attaque la forme énolique du C=O en 2. La stabilisation du carbocation se fait par départ du proton à l'oxygène et rabattement du doublet libéré :

Par déshydratation ultérieure, la cétone hydroxylée peut conduire aux formes cétoniques B et C :

Structure B. Structure C. Structure D. Structure E.

Ce processus se fait à l'exclusion des deux autres théoriquement possibles et dans lesquels intervient en premier lieu la réaction d'aldolisation avec obtention des structures D et E, inaptes à donner ultérieurement le noyau chrysénique.

Dans le présent travail nous avons pu isoler chacune des trois formes cétoniques A, B et C à l'état pur (les formes B et C ont déjà été signalées [(3), (4)]) dont nous confirmons la structure par ultraviolet et infrarouge. Nous avons condensé l'α-tétralone (I) avec les acétyl-1 (II), propionyl-1 (III), isobutyryl-1 (IV) et triméthylacétyl-1 cyclohexène-1 (V).



(I) condensé avec (II) donne *la cétone* (*VI*), *de structure* B, identique à celle des auteurs cités (3) [infrarouge : C=O à 1 660 cm^{-1} ; ultraviolet : $\lambda_{M}^{alc.}$ 297 mμ (log ε = 4,30)]. (VI) donne très facilement une dinitro-2.4 phénylhydrazone. (I) condensé avec (III) *donne la cétone* (IX) *dont la*

structure A est prouvée par les résultats analytiques et les spectres infrarouges (deux bandes C=O, 1 725-1 695 cm^{-1}) et ultraviolets [$\lambda_M^{alc.}$ 210 mμ (4,15) 250 mμ (4,10), 290-295 mμ (3,26), spectre identique à celui d'une α-tétralone substituée ou non]. Cette même structure A est attribuée aux cétones (XI) et (XIV), produits de la condensation de (I) avec (IV) et (V). La cétone (XI) conduit par traitement acétochlorhydrique à *la cétone* (XII) *de structure* C [infrarouge : C=O à 1 725 cm^{-1}; ultraviolet : $\lambda_M^{alc.}$ 264 mμ (4,13)]. La dinitro-2.4 phénylhydrazone obtenue à partir de la cétone (IX) est celle de la cétone (XV) par suite d'une cyclisation sous l'influence des réactifs. Dans une prochaine Note nous décrirons la synthèse des méthyl-1 et 2, diméthyl-1.2; 1.7; 1.8; et 2.8 chrysènes selon ce procédé ([8]).

Description des corps obtenus :

Céto-2 décahydro-2.3.4.5.6.7.8.15.17.18 chrysène (VI), F 202°,5 [F 200-200°,5 ([3])]. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone :* cristaux rouge clair, $F_{inst.}$ 208°. *(propionyl-2′ cyclohexyl-1′)-2 tétralone-1* (IX) : gros cristaux incolores, F 98°,5 (alcool). *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* [de la cétone (XV)] : cristaux rouge vif, F 112° (alcool). *(isobutyryl-2′ cyclohexyl-1′)-2 tétralone-1* (XI) : aiguilles incolores, F 114°,5 (alcool); ne donne pas de dinitro-2.4 phénylhydrazone.

Diméthyl-1.1 céto-2 décahydro-1.2.3.4.5.6.7.8.17.18 chrysène (XII) : cristaux incolores (alcool), F 151-153°, ne donne pas de dinitro-2.4 phénylhydrazone. *(triméthylcétyl-2′ cyclohexyl-1′) tétralone-1* (XIV) obtenu sous deux formes isomères, F 113° (alcool) : très soluble, F 183°,5, paillettes peu solubles dans l'alcool. Aucune des deux formes ne donne de dinitro-2.4 phénylhydrazone.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) A. et B. Pullman, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

(2) W. S. Rapson et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1285; D. H. Crowfoot, W. S. Rapson et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 757.

(3) D. A. Peak et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 759.

(4) W. E. Jones et G. R. Ramage, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1853.

(5) P. A. Plattner, *Newer Methods of Preparative Chemistry*, Interscience Publishers, N. Y., 1948, p. 40.

(6) L. F. Fieser, L. M. Joshel et A. Seligman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2134.

(7) L. Velluz, *Cahiers de Synthèses organiques*, 2, p. 35; 3, p. 15.

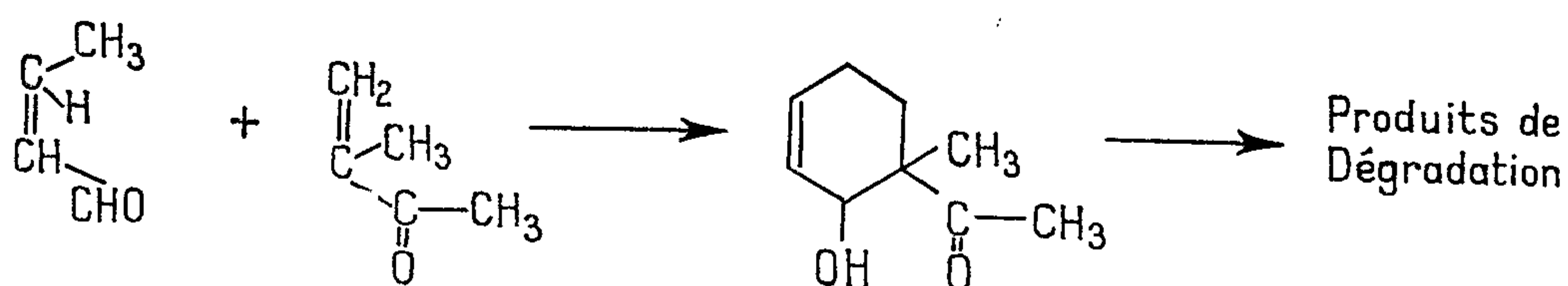
(8) *Nomenclature du chrystène selon Richter*, Elsevier's Encyclopédie of Organic Chemistry, 14, 1940, p. 344.

(*Laboratoire des Hydrocarbures*, 2, *rue Boussingault, Strasbourg*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations mixtes d'aldéhydes α-éthyléniques de type* R'—CH=CR—CHO *sur la benzylidène-acétone.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann**, **Nello Ronzani** et **Jean-Jacques Godfroid**, présentée par M. Marcel Delépine.

La généralisation des condensations en milieu hétérogène et en phase vapeur d'aldéhydes α-éthyléniques est possible au cas des condensations mixtes entre un aldéhyde et une cétone α-éthylénique comme la benzylidène-acétone. Cette dernière donne avec le crotonal, l'acétyl-2-biphényle et avec le méthyl-2 penténal, le diméthyl-4.6 acétyl-2 biphényle.

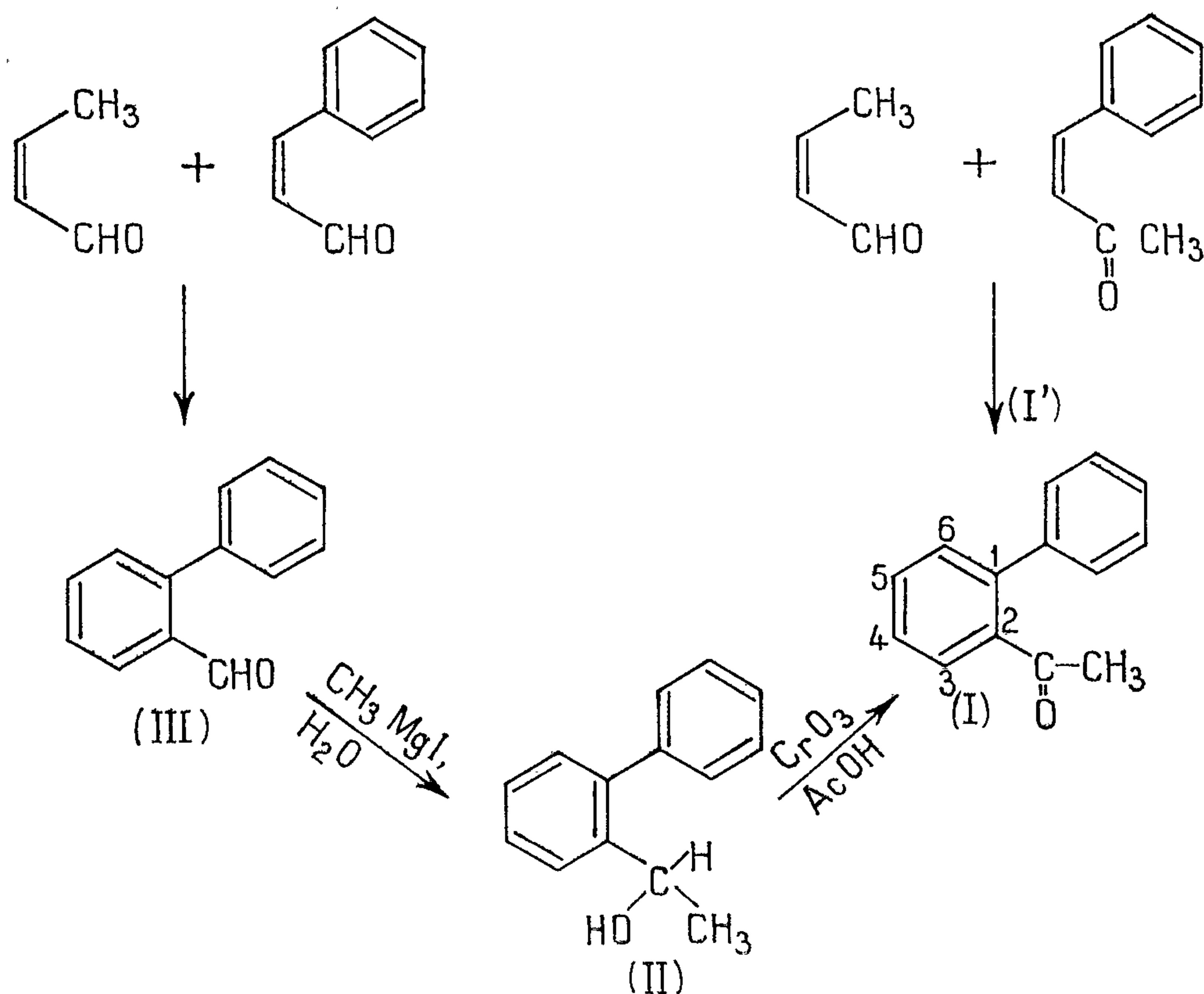
Les tentatives de condensations mixtes entre un aldéhyde et une cétone α-éthyléniques en phase vapeur vers 300-400° sur catalyseur tel que la magnésie ont jusqu'ici échoué. En effet, les cétones α-éthyléniques semblent peu stables dans ces conditions. L'oxyde de mésityle donne vers 400° les produits de condensation de l'acétone en milieu basique, de l'isophorone en particulier (5). La méthylvinylcétone (ou butène-1 one-3) polymérise dans les conditions utilisées (1). Des tentatives faites avec ces deux produits en condensation mixte avec un aldéhyde α-éthylénique ont échoué [(1), (2), (3)]. La condensation entre la méthylisopropénylcétone et le crotonal ne donne pas de résultats probants. Le rendement en condensat mixte est faible (3 %) et la chromatographie en phase vapeur montre qu'il s'agit d'un mélange complexe. Toutefois il ne contient pas de produits aldéhydiques mais cétoniques et probablement acétylés (test d'Adachi, spectrographie infrarouge). Ce qui nous a amené à penser que la condensation se faisait suivant le schéma ci-dessous (sans préjuger du mécanisme) :



Les résultats très favorables obtenus dans les condensations entre les homologues du crotonal et l'aldéhyde cinnamique (4) nous ont incité à penser que la benzylidène-acétone, assez proche de l'aldéhyde cinnamique, donnerait de meilleurs résultats en condensation mixte avec les homologues du crotonal. Elle présente l'avantage d'une plus grande stabilité thermique et d'une structure favorable : elle n'est pas substituée en α du carbonyle comme la méthylisopropénylcétone; cette substitution étant défavorable comme il ne le sera précisé ultérieurement (4).

La condensation du crotonal sur la benzylidène-acétone, à 400° sur magnésie, donne un condensat mixte. La chromatographie en phase

gazeuse montre qu'il s'agit d'un mélange contenant toutefois un pic important (60 % du mélange); ce produit principal est purifié par la méthode du réactif T de Girard (I'). En vue d'identifier ce produit à l'acétyl-2 biphényle (I) nous avons fait la synthèse de ce dernier suivant le schéma ci-dessous :



Le formyl-2 biphényle (III) obtenu par condensation du crotonal et de l'aldéhyde cinnamique ([1]) est traité par CH_3MgI et après hydrolyse donne l'alcool (II), biphényl α-méthylméthanol-2 (Rdt 77 %), qui, oxydé par l'anhydride chromique en solution acétique, donne l'acétyl-2 biphényle (I) (Rdt 70 %).

Biphényl α-méthylméthanol (II) (cristaux blancs) : F 110-111° (au microscope). Analyse : $C_{14}H_{14}O$, calculé %, C 84,81; H 7,12; trouvé %, C 84,79; H 7,31; infrarouge ($CHCl_3$) : 3 623 (OH libre), 3 425 (OH associé), 2 967 (C—H) et 1600 cm^{-1} (cycle benzénique). Le spectre de résonance magnétique nucléaire du corps en solution dans CCl_4 donne les raies caractéristiques du proton hydroxyle, des protons des groupements CH_3, C—H et des noyaux aromatiques; 1,24, 1,39, 4,85 et 7,25 p. p. m. respectivement (par rapport au tétraméthyl-silane).

Acétyl-2 biphényle (I) (liquide jaune pâle) : $E_{0,1}$ 95°; n_D^{24} 1,5972. Analyse : $C_{14}H_{12}O$, calculé %, C 85,68; H 6,16; trouvé %, C 85,49; H 6,24. Infrarouge ($CHCl_3$) : 1690 (C=O conjugué), 3 027 (C—H) et 1600 cm^{-1} (cycle benzénique). Le spectre de résonance magnétique nucléaire du corps en solution dans CCl_4 donne les raies caractéristiques des protons du groupement méthyle et des cycles benzéniques; 1,87 et 7,27 p. p. m.; ultraviolet : λ_{EtOH}^{max} = 2 280 Å (ε = 17 900), **2440 Å** (ε = 10 600), 2 860 Å (ε = 3 300). Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 171-173° (microscope). Analyse : $C_{20}H_{16}N_4O_4$, calculé %, C 63,82; H 4,29; N 14,89; trouvé %, C 63,78; H 3,90; N 14,83.

Le produit obtenu par condensation (I') présente les mêmes constantes physiques et caractéristiques spectrographiques que l'acétyl-2 biphényle (I) obtenu par synthèse. La dinitro-2.4 phénylhydrazone de (I') F 170-172° (au microscope). Analyse : $C_{20}H_{16}N_4O_4$, calculé %, C 63,82; H 4,29; N 14,89; trouvé %, C 63,97; H 4,55, N 14,89, ne donne pas de dépression avec celle du produit de synthèse. L'acétyl-2 biphényle est obtenu par condensation mixte avec un rendement de 12 % à partir de la benzylidène-acétone de départ.

La condensation a été généralisée : le méthyl-2 penténal donne avec la benzylidène-acétone, le diméthyl-4.6 acétyl-2 biphényle dans les mêmes conditions (aiguilles blanches) : F 67-68° (au capillaire). Analyse : $C_{16}H_{16}O$, calculé %, C 85,68; H 7,19; trouvé %, C 85,91; H 6,96. Infrarouge ($CHCl_3$) : 1690 (C=O conjugué), 2 945 (C—H) et 1608 cm^{-1} (cycle benzénique). Le spectre de résonance magnétique nucléaire du corps en solution dans CCl_4 donne les raies caractéristiques des protons des groupements méthyle et des cycles benzéniques; 1,74 p. p. m. (CH_3 de l'acétyle), 2,12 p. p. m. (CH_3 en 6), 2,39 p. p. m. (CH_3 en 4); 7,25 p. p. m. Ultraviolet : λ_{EtOH}^{max} = 2 270 Å (ε = 12 500), **2450 Å** (ε = 6 680), 2 930 Å (ε = 1780).

Une généralisation aux autres homologues du crotonal est en cours. Les détails expérimentaux ainsi que le mécanisme de ces condensations paraîtront dans un autre recueil.

Remarque. — Pour les spectres dans l'ultraviolet les valeurs en chiffres gras représentent des inflexions.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) J. TIQUET, *Thèse*, Paris, 1957; J. WIEMANN, L. MARTINEAU et J. TIQUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 884.

(2) J. DUPAYRAT, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1960; J. WIEMANN et J. DUPAYRAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 209 et 1961, p. 757.

(3) P. LACROIX, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1961; J. WIEMANN et P. LACROIX, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2257.

(4) J. J. GODFROID, *Thèse de Doctorat d'État* (en préparation); J. WIEMANN et J. J. GODFROID, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2608.

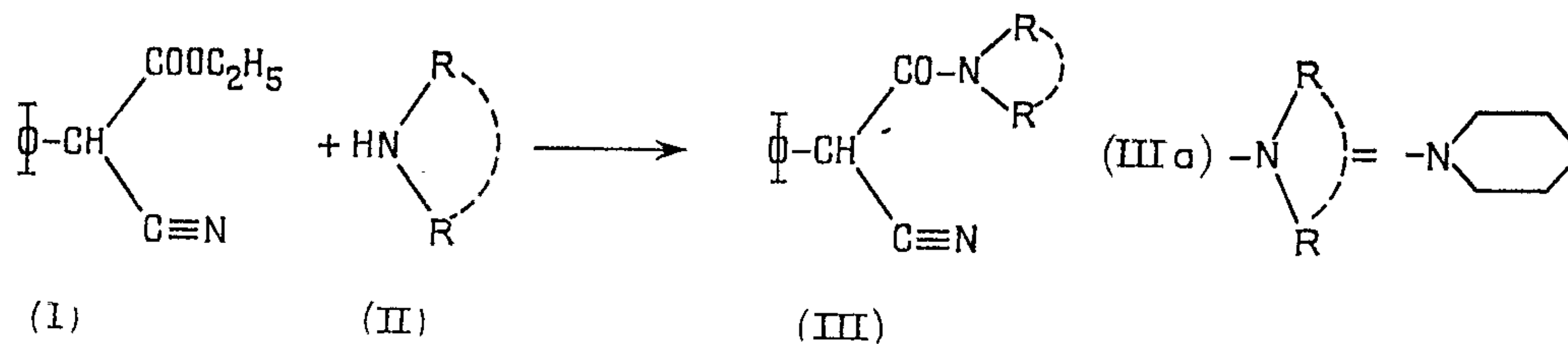
(5) B. FURTH, *Thèse d'Université*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale*, 8, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phénylcyanacétamides* N-*disubstitués*. Note (*) de M. **Marcel Pesson**, M[lle] **Simone Dupin** et M. **Michel Antoine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Préparation des N-dialcoylamides de l'acide phénylcyanacétique par action des amines secondaires sur le phénylcyanacétate d'éthyle; ces amides peuvent être alcoylés par les halogénures d'alcoyls ainsi que par la réaction de Mannich; ils permettent l'obtention des esters amides N-disubstitués de l'acide phénylmalonique d'où l'on peut passer, par action des amines secondaires, aux dérivés N-N'-tétrasubstitués du phénylmalonamide lesquels sont difficilement alcoylables et ne donnent plus la réaction de Mannich.

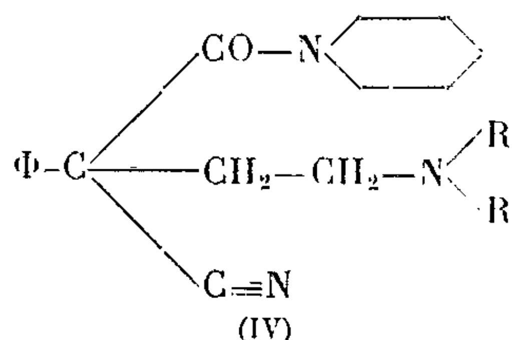
Au cours de recherches sur les substances actives au niveau du système nerveux central, nous avons été amenés à envisager l'étude de dérivés de phénylcyanacétamides N-disubstitués. Nos premiers essais ont porté sur la préparation du N-pentaméthylènecyanacétamide (III *a*) que nous avons aisément obtenu par chauffage à 130-140° d'un mélange équimoléculaire de phénylcyanacétate d'éthyle et de pipéridine jusqu'à ce que l'alcool de la réaction ne distille plus (durée : 5-6 h). Après refroidissement, la masse solide est lavée avec HCl 2,5 N puis recristallisée dans l'alcool, Rdt 80 %; F 130° ($C_{14}H_{16}N_2O$; calculé %, C 73,65; H 7,06; N 12,27; trouvé %, C 73,74; H 6,98; N 12,27). Dans les mêmes conditions, on obtient : avec la morpholine, le N-diéthylèneoxyphénylcyanacétamide, Rdt 85 %; F 108-109° ($C_{13}H_{14}N_2O_2$; calculé %, C 67,81; H 6,13; N 12,17; trouvé %, C 67,97; H 6,05; N 12,45), avec la pyrrolidine, le N-tétraméthylènephénylcyanacétamide F 97° ($C_{13}H_{14}N_2O$; calculé %, C 72-87; H 6,59; N 13,08; trouvé %, C 73,05; H 6,38; N 13,20).

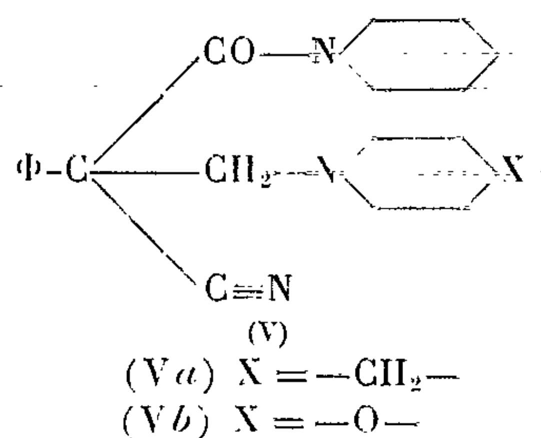


(III *a*) a pu aussi être obtenu (ce qui confirme sa structure) par action, en milieu toluénique, du chlorure de N-pentaméthylènecarbamyle sur le dérivé sodé du phénylacétonitrile. Les amines secondaires à bas point d'ébullition peuvent également être condensées avec le phénylcyanacétate d'éthyle; la réaction est alors conduite dans un solvant (par exemple, toluène), en autoclave à 130-150°, en présence d'un excès d'amine. Après refroidissement, la solution organique est lavée avec HCl dilué, séchée, le solvant distillé et le résidu recristallisé; nous avons ainsi préparé à partir des amines secondaires correspondantes : le N-diéthylphénylcyanacéta-

mide (III, R = —C_2H_5), Rdt 79 %; F 56° (acétate d'éthyle/éther de pétrole) ($C_{13}H_{16}N_2O$; calculé %, C 72,19; H 7,46; N 12,95; trouvé %, C 72,20; H 7,66; N 13,12) et le N-diméthylphénylcyanacétamide (III, R = —CH_3), Rdt 63 %; F 67° (éther/éther de pétrole) ($C_{11}H_{12}N_2O$; calculé %, C 70,18; H 6,43; N 14,88; trouvé %, C 70,20; H 6,35; N 15,19).

Nous avons étudié quelques propriétés de ces amides, nous indiquons ici les principaux résultats obtenus sur l'un d'entre eux : le N-pentaméthylènephénylcyanacétamide (III *a*) :

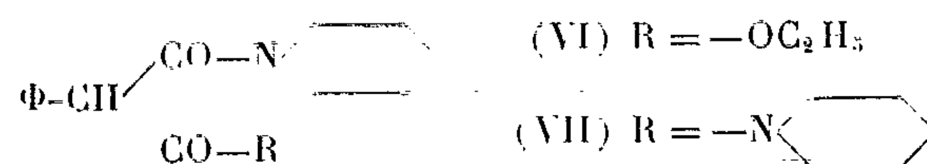




L'atome d'hydrogène du carbone tertiaire conserve une réactivité comparable à celle des H maloniques ou cyanacétiques. Ainsi, en solution dans l'alcool butylique tertiaire, en présence d'une molécule de tertiobutylate de sodium, (III *a*) est aisément alcoylé par le chloro-1 diéthylamino-2 éthane, ce qui conduit au phényl-2 cyano-2 diéthylamino-4 N-pentaméthylènebutyramide (IV, R = —C_2H_5), huile visqueuse $É_1$ 184°, oxalate F 144-146°, ($C_{20}H_{29}N_3O$; $C_2O_4H_2$; calculé %, C 63,29; H 7,48; N 10,07; trouvé %, C 62,95; H 7,27; N 10,30). Dans les mêmes conditions l'emploi des dialcoylamino-2 chloro-1 éthanes appropriés nous a permis de préparer : le phényl-2 cyano-2 diméthylamino-4 N-pentaméthylènebutyramide (IV, R = —CH_3), $É_{0,9}$ 172°, chlorhydrate F 212-215° (décomposition) ($C_{18}H_{25}N_3O$, H Cl; calculé %, C 64,37; H 7,74; N 12,51; trouvé %, C 64,44; H 7,80; N 12,61) et le phényl-2 cyano-2 (N-morpholyl)-4 N-pentaméthylènebutyramide F 90-92° ($C_{20}H_{27}N_3O_2$; calculé %, C 70,35; H 7,97; N 12,31; trouvé %, C 70,18; H 7,72; N 12,22), chlorhydrate F 190° (décomposition). L'atome d'hydrogène du carbone tertiaire de (III *a*) est assez mobile pour donner lieu à la réaction de Mannich : en solution alcoolique, en présence de pipéridine et de formol, (III *a*) conduit au phényl-2 cyano-2 (N-pipéridyl)-3 N-pentaméthylènepropionamide (V *a*), F 72° (alcool) ($C_{20}H_{27}N_3O$; calculé %, C 73,81; H 8,36; N 12,91; trouvé %, C 73,60; H 8,36; N 12,92), dans les mêmes conditions, la morpholine donne le phényl-2 cyano-2 (N-morpholyl)-3 N-pentaméthylènepropionamide (V *b*), F 101° (alcool) ($C_{19}H_{25}N_3O_2$; calculé %, C 69,70; H 7,70; N 12,84; trouvé %, C 69,80; H 7,71; N 13,03).

L'action de HCl anhydre (1 mol) et de l'éthanol (1 mol) sur (III *a*) (1 mol) en solution chloroformique conduit au chlorhydrate d'un iminoéther dont l'hydrolyse permet l'obtention de l'ester éthylique de l'amide N-pentaméthylènephénylmalonique (VI), F 76° ($C_{16}H_{21}NO_3$; calculé %, C 69,79;

H 7,69; N 5,09; trouvé %, C 69,89; H 7,70; N 4,98) qui par action de la pipéridine à l'autoclave (180°) conduit au N-N'-bis-pentaméthylène-malonamide (VII), F 140° ($C_{19}H_{26}N_2O_2$; calculé %, C 72,58; H 8,34; N 8,91; trouvé %, C 72,55; H 8,10; N 9,07).



L'ester (VI) peut être alcoylé comme le nitrile (III *a*), ainsi, dans l'alcool butylique tertiaire en présence de tertiobutylate de sodium et de diméthylamino-2 chloro-1 éthane, on obtient le phényl-2 carbéthoxy-2 diméthylamino-5 N-pentaméthylènebutyramide $É_{1,5}$ 188° ($C_{20}H_{30}N_2O_3$; calculé %, C 69,33; H 8,73; N 8,09; trouvé %, C 69,70; H 8,87; N 7,89). Le diamide (VII) ne peut plus être alcoylé dans ces conditions, il donne cependant avec l'amidure de potassium, à reflux dans le toluène, un dérivé potassé qui, par action du N-morpholyl-2 chloro-1 éthane, conduit au phényl-2 (β N-morpholyl-éthyl)-2 N-N'-bis-pentaméthylènemalonamide isolé sous forme d'oxalate, F 220-224° (décomposition) ($C_{25}H_{37}N_3O_3$, $C_2O_4H_2$; calculé %, C 62,65; H 7,59; N 8,12, trouvé %, C 62,77; H 7,90; N 8,29). La faible réactivité de l'atome d'hydrogène de (VII) ne permet plus la réaction de Mannich dans les conditions décrites ci-dessus.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(*Laboratoire*, 159, *avenue du Roule, Neuilly, Seine.*)

GÉLOGIE. — *Indices d'une cuirasse ferrugineuse entre le Dévonien et le Carbonifère dans la partie méridionale du bassin de Chateaulin (région de Merléac, Côtes-du-Nord)*. Note (*) de MM. **Jean Nicolas** et **Jean-Paul Sagon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Entre Saint-Mayeux et Merléac (Côtes-du-Nord) des travaux de réfection de la route qui relie ces deux villages nous ont permis quelques observations nouvelles sur le contact Dévonien-Carbonifère du bassin de Chateaulin.

A 2 km à l'Ouest de Merléac (au Nord du hameau de Kerdaniel) nous avons constaté l'existence de blocs atteignant 100 kg d'une roche très ferrugineuse, brunâtre, paraissant composée essentiellement de limonite. La carte au 1/80 000 de Pontivy indique à cet endroit : « schistes diabasiques » (1) (base du Dinantien). En fait, les travaux d'élargissement de la route nous ont permis de voir que ces blocs reposaient sur une argile grisâtre (kaolinite, type « fire-clay ») provenant de l'altération de schistes gris bleuté, fins, identiques aux schistes de Chateaulin qu'on trouve habituellement au-dessus des schistes diabasiques. [Les « schistes diabasiques » existent bien entre Saint-Mayeux et Merléac, mais ils sont situés un peu plus au Nord (50 m au Nord de la route), et sont séparés du Dévonien par les schistes gris bleuté que nous avons décrits ici.] Les schistes gris bleuté, composés de quartz, chlorite, muscovite et traces de rutile, passent latéralement, semble-t-il, à des schistes rouges qu'on retrouve en plusieurs autres points à la base du Dinantien, au contact des Phyllades coblenciennes. Certains échantillons de ces schistes rouges contiennent : quartz, muscovite, kaolinite type « fire-clay », hématite; d'autres sont composés de quartz, muscovite, chlorite, hématite et montmorillonite anhydre (la détermination de tous ces minéraux a été effectuée à l'aide des rayons X).

Les blocs de limonite, en général homogène, contiennent parfois cependant des fragments d'une sorte de brèche quartzitique cimentée par de l'hydroxyde de fer. La roche présente quelquefois un aspect lustré.

Des blocs identiques, mais plus petits, ont été trouvés sur le flanc sud de l'anticlinal de Saint-Mayeux - Merléac à environ 1 km au Sud-Ouest de Merléac. Ici les blocs sont également situés entre le Dévonien et les « schistes diabasiques » (Carbonifère), mais il n'est pas possible de retrouver dans ce secteur très couvert les schistes gris bleuté visibles sur le flanc nord. L'analyse aux rayons X d'un échantillon compact de la roche ferrugineuse au Nord du hameau de Kerdaniel montre qu'elle est essentiellement formée de goethite. Elle contient, en outre, très peu de muscovite et des traces de quartz.

Un deuxième échantillon provenant du flanc sud de l'anticlinal de Saint-Mayeux - Merléac, analysé également aux rayons X, donne la composition suivante : goethite très abondante, traces de quartz, mica et *stilpnomélane.*

Avant d'entreprendre l'étude à l'aide des rayons X, deux hypothèses concernant la genèse de ces blocs de goethite s'offraient à nous : ou bien il s'agissait d'une formation sidérolithique éocène identique à celles décrites et étudiées par Y. Milon ([2]) et S. Durand ([3]) en certains points de la Bretagne (maladie tertiaire) ? ou bien il s'agissait d'une formation cuirassée caractéristique de la base du Dinantien et liée à une phase d'émersion locale ?

La découverte du stilpnomélane nous conduit à repousser ici la première hypothèse. La présence de ce minéral d'épimétamorphisme ([4]) dans les blocs d'hydroxyde de fer analysés indique, en effet, que ces derniers ont subi un léger métamorphisme général (d'âge hercynien), incompatible avec leur attribution au Tertiaire.

En conséquence, il nous paraît logique de penser que la formation de ces blocs d'hydroxyde de fer est contemporaine (ou légèrement postérieure) du dépôt des schistes gris bleuté que nous attribuons à la base du Dinantien.

Une autre observation du reste milite en faveur de l'attribution des blocs de goethite précédemment décrits au Dinantien basal. En effet, que ce soit sur le flanc nord ou sur le flanc sud de l'anticlinal de Saint-Mayeux - Merléac, ces blocs ont toujours été trouvés au contact du Dévonien et du Carbonifère. Nous n'en avons pas trouvé de semblables dans le reste du secteur étudié.

De plus, localement, ces blocs ferrugineux présentent des allures schisteuses et un aspect lustré qui semblent bien être les témoins d'une compaction intense en liaison avec les mouvements hercyniens.

Il est donc légitime de penser que ces formations sont ici les témoins d'un phénomène qui s'est produit à la base du Dinantien.

Il nous reste à donner une explication à l'existence de ces blocs d'hydroxyde de fer au sein de la série schisteuse. Il s'agit vraisemblablement de la concentration pédogénétique ([5]) de fer à la base du Dinantien au cours d'une phase d'émersion. Cette concentration, soit en valeur relative (départ de certains éléments : altération des schistes dinantiens), soit en valeur absolue (apport de fer d'origine externe), a été ensuite l'objet d'un cuirassement dont nous retrouvons aujourd'hui les vestiges. Après la grande lacune du Dévonien moyen et supérieur dans ce secteur [P. Pruvost ([1])], et une première transgression dinantienne (dépôts des schistes de base gris bleuté), de nouvelles émersions locales ont dû se produire avant le dépôt des « schistes diabasiques » (tufs éruptifs) et la grande transgression dinantienne.

Bien entendu, nous ne mettons nullement en doute l'existence dans d'autres secteurs de formations ferrugineuses plus récentes, éocènes par

exemple [(2), (3)]. Mais ici, la présence de ces formations ferrugineuses cuirassées à l'extrême base du Dinantien montre donc, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre, l'existence en Bretagne, de plusieurs cycles d'altération et de cuirassement. Ces faits correspondent aux idées exprimées récemment par Cl. Klein qui insiste sur le caractère « hétérochrone » des « faciès d'altération profonde » qu'il a étudiés en Bretagne orientale entre le Cotentin et le seuil du Poitou.

(*) Séance du 20 mai 1963.
(1) P. PRUVOST et D. LE MAITRE, *Bull. Carte géol. Fr.*, 43, n° 211, 1942, p. 23-32.
(2) Y. MILON, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1360.
(3) S. DURAND, *Thèse* (*Mémoires Soc. géol. et minér. de Bretagne*, 12, Rennes, 1960).
(4) F. ELLENBERGER, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, fasc. 4, 1957, p. 63.
(5) J. NICOLAS, *Thèse* (Supplément *Bull. Soc. franç. de Céramique*, 34, janvier-mars 1957).
(6) Cl. KLEIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2195.

(*Laboratoire de Géologie appliquée,*
Faculté des Sciences, 191, *rue Saint-Jacques, Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Discordance tectonique et discordance non tectonique.* Note (*) de M. **Gilbert Mathieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En dehors de la discordance classique due à une phase orogénique, des phénomènes divers peuvent donner de fausses discordances, on peut citer les plis *dysharmoniques* et la *collapse-structure*, le *diapyrisme*, la *dissolution* des massifs calcaires, enfin les *brèches de slumping.* Mais ces discordances sont très localisées, tandis qu'une phase orogénique intéresse une région plus vaste. En conclusion, on ne peut affirmer l'existence d'une discordance sur une coupe trop limitée.

L'observation récente de l'existence de pseudo-plissements et de fausses discordances à la suite d'importants phénomènes de dissolution dans diverses assises géologiques secondaires ou tertiaires du Centre-Ouest me conduit à faire un inventaire de tous les phénomènes qui provoquent finalement une non concordance des couches géologiques.

1. *Discordances orogéniques.* — Il y a d'abord le cas bien connu de la paléochaîne, où sur une première série datée, plissée et redressée repose une deuxième série également datée. Il y a une différence systématique des pendages entre les deux séries discordantes, et la lacune stratigraphique qui correspond au plissement, puis à l'érosion d'une chaîne de montagnes est importante, elle peut être de l'ordre de 100 à 200 M. A. Enfin, il y a des monadnocks de la paléochaîne noyée dans la série plus récente : exemples classiques en Normandie (A. Bigot) et dans les Deux-Sèvres (Gabilly).

C'est le cas de la vraie discordance provoquée par une phase de plissement dans l'histoire géologique de la région. Ces discordances (qu'on peut qualifier de tectoniques) peuvent d'ailleurs s'amortir sur des distances de l'ordre d'une centaine de kilomètres. Par exemple dans les monts Troglodytes (extrême Sud tunisien), l'importante discordance du Bathonien sur le Werfénien, discordance de Sidi Stout au Sud du djebel Tebage de Matmata, s'amortit vers le Sud sur 70 km environ, car à Foum Tatahouine, on a la continuité sédimentaire complète du Trias au Jurassique supérieur (G. Mathieu) ([1]).

2. *Discordances épéirogéniques.* — Cette notion paraît nécessaire pour désigner des phénomènes de non concordance résultant de l'histoire stratigraphique ancienne de la région sans qu'il s'agisse de phase de plissement caractérisée. Ce type de discordance épéirogénique comprend la *discordance de ravinement*, terme proposé par MM. Dars et Songy ([2]), par laquelle la transgression du Caradoc au Gothlandien a enseveli les cuestas de l'Ordovicien et du Cambrien.

Dans les grands bassins sédimentaires, le phénomène de subsidence centrale entraînant des relèvements locaux des bords du bassin, il en résulte

de multiples contacts avec non concordance des assises géologiques : des lacunes de sédimentation, des surfaces d'omission avec fossiles roulés à l'état de moulages phosphatés. Le cas est très général dans le Jurassique du seuil du Poitou, d'après M. Gabilly ([3]). Les seuils de communication entre ces bassins seront des régions privilégiées pour les exemples de non concordance.

Enfin, la discordance de « *mapping* » ou discordance de cartographie qui n'implique aucune phase orogénique est également à classer dans la rubrique des discordances épéirogéniques.

Les discordances épéirogéniques en définitive sont dues à des mouvements de bascule et non à une orogenèse. Elles supposent : 1° émersion; 2° érosion; 3° transgression ultérieure avec ensevelissement des résultats de l'érosion différentielle.

3. Le *troisième cas* envisagé est celui où la non concordance peut être locale et il n'y a aucune surface de pénéplaine ancienne. Les deux séries ou les deux terrains qui semblent discordants ont des compositions lithologiques très différentes, par exemple : une série de marno-calcaires sur des calcaires massifs ou des grès, ou bien encore des zones de micaschistes reposant sur des gneiss. Il y a deux possibilités dans l'origine de la dysharmonie : 1° la discordance est d'ordre syncinématique et elle est contemporaine du plissement en raison des plasticités diverses dans la déformation des couches. Nous citerons dans cette catégorie les *dislocations intercutanées* de P. Fallot et A. Faure-Muret ([4]). C'est une dysharmonie « *entre cuir et chair* » due au décollement des calcaires sur les couches plus plastiques du Trias; 2° la discordance est plus récente que le plissement et elle apparaît comme post-tectonique. Elle résulte d'action de glissement le long des reliefs. Ces phénomènes portent alors les noms de décoiffement (M. Lugeon) ([5]) et de collapse-structure (L. Glangeaud) ([6]). Il y a une discordance locale entre la série géologique qui constitue la structure même de la montagne et des paquets de terrains qui ont glissé le long des reliefs en se plissant au cours de leur descente vers une vallée synclinale.

4. Un *quatrième cas* concerne le diapyrisme. Bien entendu la remontée diapyrique d'une masse de sel ou gypse pendant plusieurs ères géologiques en redressant successivement les diverses strates introduit des discordances multiples et locales dans les séries sédimentaires; le fait a été relaté depuis longtemps pour le sous-sol du Hanovre par L. Barrabé ([7]).

Là encore, il ne s'agit pas d'une phase orogénique qui aboutit à la formation d'une chaîne plissée, mais d'un phénomène d'origine interne, certes, dont la localisation est symptomatique et caractéristique.

5. Un *cinquième cas*, enfin, est très curieux, provoqué par des phénomènes de dissolution en profondeur. Je l'ai observé nettement dans le développement des falaises de la presqu'île de Vallières ([8]), entre la rade de Royan et le port de Saint-Georges-de-Didonne (Charente-Maritime). La formation d'une cuvette de dissolution importante dans la craie du

Maestrichtien a provoqué l'affaissement d'une assise de grès en plaquettes de Lutétien, sans que les strates gréseuses soient dissociées tout au moins sur le bord de la cuvette. Il en résulte une double discordance apparente entre les bancs de craie horizontaux et les quartzites du Lutétien, et entre le Lutétien incliné à 25° Ouest et une terrasse quaternaire au sommet de la falaise.

Des phénomènes de dissolution de l'Aalénien le long de diaclases conduisent de même à des cuvettes de dissolution bien observables dans la tranchée profonde de la déviation de la route nationale Paris-Bordeaux à Croutelle et au Nord de Couhé-Vérac. Sur les bords des cuvettes les bancs calcaires prennent des pendages anormaux.

6. Enfin, un cas tout à fait particulier de discordance (*sixième cas*) qui n'est pas provoqué par un plissement peut résulter d'un glissement sous-marin des sédiments. On peut penser à deux origines possibles : éboulement massif de falaise ou glissement penécontemporain des sédiments. Certaines coupes montrent des assises bréchiques qui sont des accumulations de blocs de toute dimension enrobés dans des sédiments marins constituant les « *brèches de slumping* » (A. Lombard) (9).

Entre les éléments stratifiés, parfois volumineux, mais disposés sans aucun ordre, de la brèche de slumping et des assises de couverture en couches horizontales, il n'y a une possibilité de discordance angulaire : on peut parler alors de *discordance synsédimentaire*.

Pour donner un exemple en France, des faits précis sur les *brèches de slumping* ont été décrits récemment par Ph. Launay et Leenhardt (10) dans l'Hettangien de la région de Figeac.

Tous les phénomènes qui conduisent à une stratification en couches non parallèles introduisent fatalement la notion de fausse discordance (A. Lombard, *loc. cit.*, p. 316), et les causes principales de fausse discordance sont multiples. En plus du *slumping* (Kuenen), il faut ajouter les *microplissements* des sédiments meubles, les *contournements intraformationnels* (Fairbridge) et les couches *microdeltaïques* (Fairbridge). Pour être complet, il ne faut pas oublier les cuvettes successives de microravinement.

Il y a évidemment une question d'échelle de grandeur : la non-conformité de divers bancs donnant une fausse discordance s'étend sur quelques mètres à quelques dizaines de mètres, tandis que la véritable discordance due à une phase orogénique intéresse toute une région.

Par contre, des discordances entre étages stratigraphiques limitées à une petite région sont d'un grand intérêt tectonique, car elles peuvent révéler une phase prémonitoire d'une orogénie importante, tel est la discordance des Sielers dans le Dévonien supérieur du Sauerland, visible sur 4 km qui traduit dans cette région la phase bretonne d'après M. Stille (11).

La conclusion, c'est que les discordances observables ne sont pas toutes le fait de l'histoire tectonique. Sur une seule ligne verticale (coupe d'un forage par exemple), il est facile d'être abusé en raison des nombreux

cas possibles de non concordance énumérés ci-dessus. On ne peut être affirmatif au sujet d'une phase orogénique que sur une coupe présentant une longueur d'une centaine de mètres et encore mieux s'il existe plusieurs points d'observation.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) G. MATHIEU, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 69; *Ann. Mines et Géol.*, Tunis, n° 4, 1949, figure hors texte p. 30.

(2) DARS et J. SOUGY, *Coll. intern. du C. N. R. S.*, Paris, 1958, p. 294.

(3) J. GABILLY, *Colloque Seuil* (72e *Congrès Soc. Sav.*, Poitiers, 1962).

(4) P. FALLOT et A. FAURE-MURET, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 789.

(5) M. LUGEON, *Ann. Hebert et Haug*, 7, Livre Jubilaire Ch. Jacob, p. 268-271.

(6) L. GLANGEAUD, *Comptes rendus*, 214, 1944, p. 408.

(7) L. BARRABE, *Houille, Minerai, Pétrole*, n° 5, 1946, p. 139-154.

(8) G. MATHIEU, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 2, 1961, p. 31.

(9) A. LOMBARD, *Géologie sédimentaire; les séries marines*, Masson, Paris, 1956, p. 119, 316, 351 et 356.

(10) PH. LAUNAY et H. LEENHARDT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, oo , p. 467-484.

(11) H. STILLE, *Z. deutsch. Geol. Gesellsch.*, 77, Berlin, 1925, p. 226-234.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte d'Oligocène marin fossilifère à 8 km au Sud de la baie de Saint-Brieuc.* Note de M. **Vespasian Apostolescu**, M[lle] **Suzanne Durand**, M. **Jacques Estéoule**, M[me] **Janine Estéoule-Choux** et M[me] **Yolande Le Calvez**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au Sud de l'exploitation de kaolin de Quessoy, un sondage, profond de 7,50 m, a traversé des marnes fossilifères oligocènes, remaniant du Lutétien supérieur riche en Foraminifères et Ostracodes.

En 1935, M. Milon (¹) a souligné l'influence de la tectonique sur la morphologie de la région à structure géologique complexe, qui encadre la baie de Saint-Brieuc. Ces idées ont été confirmées par l'étude géographique détaillée de M. Dobet (²). Un sondage effectué par la Société kaolinière armoricaine au Sud de la grande carrière de Quessoy, au village de la Haute-Folie (X = 232,4; Y = 391) ayant mis à jour des marnes riches en Milioles, nous avons pu, grâce à la complaisance du Laboratoire des Ponts et Chaussées de Saint-Brieuc, relever au même point la coupe suivante, dans un sondage profond de 7,50 m qui fournit des données entièrement nouvelles du point de vue de la paléogéographie du massif armoricain :

— en surface 0,40 m d'argile vert clair (Q. 201) renfermant 85 % de minéral argileux qui est une smectite avec quelques traces de kaolinite et 15 % de quartz très fin;

— 3,80 m de marne vert clair à nodules blancs (Q. 202) composée de 72 % de calcite en partie sous forme d'organismes, 22 % d'argile constituée en quantités sensiblement égales d'illite et de vermiculite « gonflante », 6 % de quartz très fin;

— 0,50 m d'argile vert foncé (Q. 203) sans calcaire, contenant 10 % de quartz fin et formée d'une smectite dioctaédrique du groupe de la montmorillonite (test de Greene Kelly) dont l'étude plus approfondie est en cours; l'analyse révèle en outre des traces de kaolinite;

— 1,30 m de marne blanc verdâtre (Q. 204) formée de 70 % de calcite en grande partie sous forme d'organismes, 24 % d'argile constituée par une smectite et des traces de kaolinite, 6 % de quartz;

— 1,50 m de marne blanche granuleuse (Q. 205) sensiblement identique à la précédente, mais avec 20 % d'argile et 10 % de quartz.

L'extraction de la fraction argileuse de la marne carbonatée a été faite par la méthode à l'acétate d'ammonium préconisée par Weaver (³). Les argiles associées aux organismes calcaires appartiennent à deux groupes différents : smectites (204-205), illite et vermiculite « gonflante » (202). L'étude paléontologique souligne la différence entre ces deux niveaux séparés par la couche azoïque (203). Les organismes sont des coccolites, de très rares Mollusques de quelques millimètres, des fragments de Bryozoaires, d'abondants Ostracodes et Foraminifères.

Couche 205 : *Pokornyella limbata* (Bosquet), *Bradleya hebertiana* (Bosquet), *B. macropora* (Bosquet), *Cyamocytheridea punctatella* (Bosquet), *Haplocytheridea helvetica* (Lienenklaus) : Ostracodes du Stampien inférieur marin (niveau de Jeurres), auxquels s'ajoutent des formes éocènes. *Archiacina armorica* d'Archiac, *Arenagula kerfornei* (Allix), *Rotalia discoïdea* d'Orb., *R. dufresnii* d'Orb., *R.* af. *grateloupi* d'Orb., *Triloculina* af. *mississipiensis* Cushman. A ces Foraminifères oligocènes sont associées de nombreuses formes (Arenacées, Miliolidés, Rotalidés, etc.) dont la liste sera donnée dans une publication ultérieure : celles-ci ont été décrites dans le Lutétien supérieur et le Bartonien, certaines peuvent monter dans l'Oligocène (elles ont été trouvées dans le Stampien des bassins de Rennes et Saffré), mais beaucoup sont manifestement éocènes (Alvéolines très usées). L'échantillon 204 est semblable au précédent, mais n'a pas livré d'Alvéolines.

Le niveau 202 au-dessus de la couche azoïque ne renferme que des formes oligocènes : *Aequacytheridea rauracica* (Œrtli), *Bradleya hebertiana* (Bosquet). Si les Foraminifères sont encore très abondants, la pauvreté en espèces indique une tendance à l a déssalure : très nombreux individus, appartenant à une variété sans doute nouvelle de *Nonion læve* d'Orb. différente de celle décrite par Bathia dans l'Oligocène de l'île de Wight; *Rotalia subinermis* Bathia, *R.* cf. *propinqua* Reuss, *R. discoïdea* d'Orb.

Le gisement de kaolin et le gisement oligocène se trouvent vers 70 m d'altitude au centre d'une cuvette large d'environ 2 km, creusée dans le granite de Quessoy entre les hauteurs dépassant 100 m à l'Ouest et celles de la Lande des Gras dont le socle granitique est masqué sous un affleurement de grès ladères rapportés à l'Éocène (carte géologique, feuille de Saint-Brieuc). Le bord méridional de la dépression se relève dans les schistes briovériens en contact, 3 km plus au Sud, avec le granite de Moncontour qui perce le flanc nord du synclinorium médian. Cette cuvette dans laquelle se rassemblent plusieurs branches de l'Évron, affluent du Gouessan, prolonge et paraît (ainsi que l'ont déjà fait remarquer MM. Milon et Dobet, p. 39) terminer vers le Sud la grande entaille tracée dans le littoral par la baie d'Yffiniac.

Les sondages effectués jusqu'à ce jour montrent qu'au moins vers le Nord et l'Est le contact entre les marnes fossilifères et le kaolin se trouve à quelques mètres des fermes de la Haute-Folie. De nouveaux forages sont indispensables pour préciser l'extension et l'épaisseur des formations marines.

La faune éocène de Quessoy se rapproche de celle du Lutétien supérieur de Normandie, de Roscoff et de Loire-Atlantique; les Foraminifères oligocènes diffèrent de ceux du bassin de Paris. Le Paléogène des Côtes-du-Nord se rattache, comme celui de toute la Bretagne, aux formations contemporaines du bassin d'Aquitaine; mais la présence de ce gisement au Nord de la ligne de crête des monts du Mené pose un problème. Les for-

mations sédimentaires les plus proches sont les argiles lacustres de Saint-Jacut-du-Mené, sans doute un peu plus anciennes (4). Deux hypothèses peuvent être proposées : avant l'établissement, vraisemblablement post-helvétien, du bombement qui a opposé le versant atlantique au « plateau » drainé vers la Manche (5), les transgressions tertiaires venues du Sud auraient pu atteindre la région de Saint-Brieuc, comme la mer des faluns a atteint celle de Dinan ? Il est sans doute plus vraisemblable de penser à une extension vers le Sud de la mer qui a déposé les calcaires lutétiens de Roscoff (6) et du golfe normano-breton après avoir contourné la péninsule armoricaine. L'existence de l'Oligocène dans la Manche occidentale n'est pas établie, cependant quelques échantillons calcaires dragués vers la longitude 4° Ouest (sensiblement sur le méridien de Roscoff) pourraient représenter cet étage [(7), p. 287].

La découverte de Quessoy semble confirmer l'ancienneté de la dépression drainée par l'Évron [(1), (2)]; elle complète les renseignements d'ordre paléogéographique fournis par l'étude du littoral et du fond de la Manche.

(1) *C. R. som. Soc. géol. Min. Bretagne*, 1re année, n° 5, p. 9-13.
(2) F. Dobet, *Thèse*, 1939.
(3) Weaver, *C. E. American Mineralogist*, 41, 1956, p. 202-221.
(4) S. Durand et J. Esteoule-Choux, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 334.
(5) G. Boillot et Y. Le Calvez, *Rev. Géog. phys. et Géol. dyn.*, 4, n° 1, 1961, p. 15-30.
(6) Ch. Barrois, *Ann. Soc. géol. Nord*, 55, 1931, p. 147-156.
(7) D. Curry, E. Martini, J. Smith et W. F. Whittard, *Philosophical transactions Royal Soc. London*, B, 245, n° 724, 1962, p. 267-290.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences de Rennes, Bureau des Recherches Géologiques et Minières et Institut français du Pétrole.*)

GÉOLOGIE. — *Présence d'une anomalie structurale d'orientation varisque dans le sous-sol du Bordelais.* Note (*) de M[lle] **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'observation comparée des successions de dépôts paléogéniques rencontrés à l'occasion du fonçage de deux forages sur la rive droite de la Garonne au voisinage immédiat de Bordeaux, révèle la présence d'un nouvel accident profond d'origine probable hercynienne.

En dépit du nombre assez important de forages implantés sur son territoire, le sous-sol de l'agglomération bordelaise n'est encore qu'imparfaitement connu et chaque nouvel ouvrage profond est susceptible d'apporter des données originales, tant sur la sédimentologie que sur l'architecture des couches.

Parmi les caractéristiques essentielles de la structure du pays considéré, la marque de la direction tectonique armoricaine paraît être, de loin, la plus importante et les témoignages de dislocations appartenant à ce système sont nombreux. Or, l'interprétation des successions sédimentaires obtenues lors du récent fonçage de deux puits profonds vient de révéler l'existence d'une anomalie structurale d'origine ancienne appartenant, semble-t-il, à l'orientation varisque dans le cadre des déformations hercyniennes. Elle apporte également des observations importantes au point de vue de l'évolution paléogéographique du pays bordelais au cours du Paléogène.

Les deux forages étudiés se situent sur la rive droite de la Garonne à la limite occidentale de l'Entre-Deux-Mers où la formation stampienne du Calcaire à Astéries domine la terrasse alluvionnaire du fleuve d'environ 70 m de sédiments essentiellement calcaires. Ils sont situés, l'un dans le quartier de la Benauge où il a été ancré sur les alluvions récentes (cote + 3,70), l'autre à Bouliac (5 km au Sud-Est de Bordeaux), implanté sur le coteau (cote + 75,12). Ils ont respectivement atteint le Crétacé à 416,70 et 404 m de profondeur.

De l'examen comparé des deux successions stratigraphiques, il ressort principalement que si certaines périodes sont matérialisées par des ensembles de dépôts aux caractéristiques identiques, d'autres correspondent à des phases de modifications structurales considérables ayant provoqué des lacunes ou facilité des érosions et influencé directement d'importantes variations latérales de faciès. On constate en effet que la série de Bouliac présente plusieurs lacunes par rapport à celle de Bordeaux-Benauge :

a. A la fin du Crétacé et antérieurement aux dépôts des sables et argiles rouges de la base du Paléogène, une érosion importante post-campanienne affecte la zone de Bouliac où le Maestrichtien est absent. Celui-ci est, au contraire, normalement développé dans l'autre coupe. L'analogie de sédimentation qui s'établit ensuite, entre les deux séries, avec le dépôt des

sables et argiles rouges, se poursuit pendant tout l'Éocène inférieur, qui est représenté, de part et d'autre, par des faciès marins presque identiques, à caractère marneux dominant et d'une richesse extrême en Nummulites et Assilines.

b. Au sommet de la masse des sables à *Nummulites aquitanicus* Benoist, il semble exister également une lacune beaucoup moins accentuée que la précédente, et d'âge lutétien inférieur.

c. Au niveau des calcaires et marnes qui devraient couronner normalement la formation des calcaires lutétiens, une nouvelle absence de témoins de sédimentation apparaît comme la plus significative au point de vue paléotectonique. Cette lacune importante correspond à une formation qui constitue dans tout le domaine girondin une zone repère valable.

d. Un autre phénomène du même genre se situe au voisinage de la limite Éocène-Oligocène où il provoque une réduction d'épaisseur de la formation des « marnes bariolées ».

A partir de l'Oligocène, on assiste à une inversion du phénomène. Les dépôts subissent un léger épaississement au niveau de Bouliac par rapport à Bordeaux-Benauge. Cette modification permet de dater la période à laquelle s'est produit le mouvement général de bascule vers le Sud-Ouest, bien connu dans le Nord de l'Aquitaine et en correspondance étroite avec la subsidence du centre du bassin.

Toutes les phases lacunaires signalées à Bouliac correspondent à des temps d'exhaussement de cette zone par rapport à celle de Bordeaux-Benauge, dont l'enfoncement relatif détermine la localisation d'un chenal constituant une vaste aire d'appel des épandages détritiques terrigènes et provoque un épaississement relatif de la succession sédimentaire.

En ce qui concerne les variations latérales de faciès, celles-ci apparaissent plus accentuées pendant l'Éocène moyen, et se traduisent essentiellement par le remplacement des dépôts sableux de Bouliac, par des faciès à dominante marneuse à Bordeaux-Benauge.

En conclusion, les observations précédentes révèlent la présence d'une flexure des couches du Paléogène entre Bouliac et Bordeaux-Benauge, correspondant à un substratum faillé dont le rejet est de l'ordre de 75 à 80 m au toit du Crétacé.

Ce rejet varie d'ailleurs assez peu dans l'ensemble au cours du Paléogène, ce qui nous amène à penser que pendant cette période il ne s'est déroulé que des phénomènes mineurs à caractère prémonitoire, sauf cependant à la limite Éocène moyen-Éocène supérieur.

La localisation exacte de cet accident, encore qu'imparfaite, semble pouvoir être précisée grâce à la présence d'une petite vallée d'un affluent de la Garonne, le Rébédech, dont l'orientation est Nord-Est-Est-Ouest, transversale au cours du fleuve. Cette vallée, comme beaucoup d'autres en Aquitaine, doit souligner un décrochement récent dû à un rejeu de la faille, la différence d'altitude entre Bouliac et Bordeaux-Benauge cor-

respondant d'ailleurs à la dénivellation des divers horizons stratigraphiques entre les deux coupes.

Il se trouverait donc dans le Sud de l'agglomération bordelaise un grand accident de direction varisque provoquant une flexure des couches du Paléogène et susceptible d'avoir rejoué à la réception des échos orogéniques pyrénéens.

D'autres observations nous amènent à penser que cet accident doit appartenir à un système d'anomalies structurales parallèles entre elles, affectant toute la zone de l'Entre-Deux-Mers — les couches de la rive droite de la Garonne apparaissent en dents de scie — et déterminant une architecture éminemment compartimentée dont il est encore difficile de suivre la destinée en direction du Sud-Ouest.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.)

GÉOLOGIE. — *Mise en évidence d'un niveau repère à Foraminifères, attribué au Muschelkalk, sur la bordure nord-est du Massif Central.* Note de M. **Louis Courel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un calcaire rose à microfaune marine, mis en évidence au sein d'un ensemble généralement azoïque, devient un niveau repère dans le Trias de la bordure nord-est du Massif Central. L'étude de la microfaune montre les profondes analogies de ce calcaire avec le Muschelkalk supérieur du Trias lorrain. Le Muschelkalk serait donc présent dans toute la région envisagée.

Le Trias affleure largement sur la bordure nord-est du Massif Central, suivant une bande Nord-Sud serrée entre la dépression tertiaire de la Bresse et le Massif Central hercynien, du parallèle de Dijon à celui de Lyon. Quelques coupes partielles ont été levées, principalement à la fin du siècle dernier, mais aucun travail d'ensemble n'a été entrepris. Récemment J. Ricour [(1), (2)], O. Horon (1) et G. Lienhardt (1) n'ont pas pu étendre au Trias de la bordure du socle hercynien, les corrélations stratigraphiques qu'ils avaient établies dans celui de la Bresse. La diversité des légendes des cartes géologiques au 1/80 000 de Lyon, Bourg, Mâcon, Chalon, Charolles, Autun, Beaune et Dijon est le reflet des hésitations de leurs auteurs, les interprétations se modifiant selon les régions et les éditions. Certaines cartes font figurer exclusivement le Trias supérieur; d'autres au contraire dessinent les contours des Grès bigarrés et du Muschelkalk.

L'examen de la plupart des affleurements de la région envisagée m'a cependant permis de mettre en évidence des corrélations certaines, portant sur des niveaux carbonatés à faune marine qui fournissent un repère constant valable pour la moitié orientale, celle qui longe la dépression bressanne. La partie occidentale, correspondant à la limite de l'aire de sédimentation, est plus détritique et réduite en épaisseur et les études stratigraphiques y sont beaucoup plus délicates.

1. Stratigraphie. — Les faciès des dépôts triasiques de la bordure nord-est du Massif Central présentent une homogénéité telle que des repères lithologiques peuvent être facilement individualisés. Il existe bien des variations latérales de faciès mais progressives et selon des directions constantes. Des grès forment dans tous les cas les premiers niveaux (de 15 à 30 m). Des couches calcaires et dolomitiques reposent immédiatement sur ces grès; elles ne dépassent jamais quelques mètres et deviennent plus gréseuses et dolomitiques vers le Nord. La partie supérieure, la plus épaisse (jusqu'à 90 m), présente généralement le faciès « marnes irisées » avec des intercalations de bancs dolomitiques de 1 ou 2 m et des niveaux à évaporites composés principalement de gypse avec des plaquettes gréseuses à pseudomorphoses de sel gemme. Ces faciès à évaporites affleurent avec leur maximum d'épaisseur en bordure de la Bresse et semblent passer latéralement aux grès fins à pseudomorphoses de sel

gemme en approchant du Massif Central [3]. Le niveau carbonaté marin qui sera décrit est donc situé dans la partie moyenne du Trias, sur les grès et sous les « marnes irisées ». Il peut lui-même devenir passablement gréseux. Un tel repère sera facilement retrouvé dans les différentes régions que nous étudierons du Sud vers le Nord.

Mont-d'Or lyonnais et Beaujolais. — Sur les grès inférieurs à empreintes de pas fossiles (15 m) reposent quelques mètres de bancs calcaires roses partiellement dolomitiques, qui ont livré dès le siècle dernier une faune marine particulièrement bien étudiée dans le gisement de la Font-Poivre (Mont-d'Or lyonnais). Au-dessus, 50 m de marnes bariolées, localement très gréseuses ou gypsifères, n'ont pas livré de fossiles. Les premières études sont le fait de Dumortier, 1859; Fournet, 1859; d'Archiac, 1860; Ébray, 1865; Falsan et Locard, 1856; Riche, 1913; complétées par Thoral, 1952 et Ricour, 1960. La présence de dents de Poissons et de Reptiles, de Myophories, d'Aviculidés, de Mytilidés et principalement l'association *Lingula* cf. *tenuissima* et *Myophoria goldfussi* Alb. a permis de classer avec le plus de vraisemblance cette assise dans la Lettenkohle (Riche, 1913) ou même plus largement dans le Muschelkalk supérieur (Thoral et Ricour). Cette zone était la seule à avoir livré des fossiles dans tout le Trias de la bordure nord-est du Massif Central et a pu être datée avec précision, bien que l'étude de la faune gagnerait à être reprise. Dans le gisement même de la Font-Poivre et dans l'ensemble de cette région (environs de Châtillon-sur-Azergues et de Cogny), j'ai découvert des niveaux à Foraminifères et articles d'Échinodermes qui permettront d'établir des corrélations fructueuses avec ceux qui les relaient plus au Nord [4].

Mâconnais et Tournugeois. — Entre les grès de base du Trias à empreintes de pas fossiles et les marnes irisées classiques, particulièrement épaisses et gypsifères, affleurent 2 à 3 m de calcaire rose, partiellement gréseux, dans lesquels j'ai trouvé en lame mince une riche faune marine. Le premier gisement découvert était celui de la Chapelle-sous-Brancion mais ceux des environs de Fragnes et de Milly-Lamartine sont venus depuis prouver qu'il ne s'agissait pas d'une exception et compléter la microfaune. Ce calcaire à Foraminifères est certainement l'équivalent de celui du Mont-d'Or lyonnais et du Beaujolais, par son faciès et sa faune. L'étude de sondages entrepris par le B. R. G. M. m'a permis de vérifier la constance de ces niveaux carbonatés à la partie supérieure des grès.

Région de Chalon et Nolay. — Dans un Trias dont les faciès sont pratiquement les mêmes que dans le Mâconnais, j'ai repéré les mêmes calcaires roses immédiatement sur les grès inférieurs. Ils sont ici plus gréseux et dolomitiques et les restes organiques sont donc très rares. Près de Nolay, j'ai néanmoins découvert un calcaire gréseux rose riche en radioles d'Oursins, entroques, Ostracodes et débris de Foraminifères, prolongation vers le Nord du niveau carbonaté déjà décrit.

Région de Beaune et Dijon. — Dans l'Arrière-Côte de Beaune et les environs de Dijon (carrière de Malain), le Trias se présente en deux parties : couches inférieures gréseuses (15 à 20 m) et couches supérieures marneuses (50 m), gypsifères, avec intercalations dolomitiques. Entre les deux, le niveau calcaire rose n'est pas visible. Des coupes détaillées m'ont permis cependant de découvrir que tous les autres faciès étaient équivalents de ceux rencontrés plus au Sud et que le niveau repère carbonaté était à rechercher dans la partie supérieure des grès dont le ciment ocre à violacé est calcaire et dolomitique sur plusieurs mètres. Des circulations d'eau actuelles, la dolomitisation et la présence d'éléments détritiques font que je n'ai pas encore trouvé de faune mais cette stérilité n'est peut-être que provisoire.

Nous avons donc suivi de Lyon à Dijon, en longeant la dépression bressanne, un niveau calcaire rose particulièrement bien développé au Sud, qui s'amenuise en devenant gréseux et dolomitique vers le Nord mais ne cesse d'exister. Sa position est bien définie, immédiatement au-dessus des grès inférieurs. Par son faciès et sa faune, il ne peut être assimilé aux bancs dolomitiques du Keuper et s'apparente aux niveaux calcaires du sommet du Muschelkalk.

2. MICROPALÉONTOLOGIE. — L'examen microscopique permet d'assurer davantage cette conclusion stratigraphique. En effet, outre la faune classique du Mont-d'Or lyonnais connue par ailleurs, les lames minces montrent, de Lyon à la Côte-d'Or, des coupes d'organismes appartenant à des groupes très divers : *Échinodermes* (nombreux restes bien conservés de Crinoïdes, d'Échinides (radioles très fréquents) et d'Astérides. Ils sont toujours de petite taille et les types rencontrés semblent très voisins les uns des autres dans les diverses régions); de *Mollusques* (Gastropodes et débris de Lamellibranches); de *Bryozoaires* (coupes extrêmement nettes avec des encroûtements par des Foraminifères agglutinants). La microfaune de *Foraminifères* est bien représentée par des Lagénidés du groupe *Nodosaria-Dentalina* et du groupe *Lenticulina*; Ophtalmiidés; nombreux petits Foraminifères appartenant vraisemblablement au genre *Involutina*; Foraminifères incrustants rapprochés de *Glomospira*, très variés avec des enroulements complexes.

Notons en outre que les débuts d'oolitisation sont fréquents.

Une telle liste ne permet évidemment *a priori* aucune corrélation précise mais les Foraminifères rappellent étroitement ceux qui ont été signalés ailleurs dans le Muschelkalk : petits Lagénidés du Muschelkalk supérieur allemand [Wicher et Bartenstein ([5])]; Foraminifères encroûtants des oolites du Muschelkalk de Lorraine [Derville ([6])]; *Hemigordius* (?) du Muschelkalk inférieur lorrain [zone à *Myophoria orbicularis* et marnes à *Myacites*, Aurouze et Yapaudjian ([7])]; petits Foraminifères à côté d'oolites typiques dans le Muschelkalk moyen [Anhydritgruppe, Laugier ([8])].

Dans l'ensemble du Trias de faciès germanique, les microfaciès du Muschelkalk semblent donc s'opposer nettement à ceux du Keuper par la présence de Foraminifères parfois très abondants et celle de niveaux oolitiques. Les calcaires roses localement gréseux ou dolomitiques que nous avons décrits ont des analogies étroites avec ce Muschelkalk, ce qui confirme les conclusions obtenues par l'étude du terrain.

(1) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, no 2, 1960, p. 156-167.
(2) *Thèse*, Paris (*Mem. expl. carte géol. dét. France*, 1960).
(3) L. COUREL, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1, 1962, p. 20-21.
(4) L. COUREL, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 7, 1962, p. 198-199.
(5) *In Leit Fossilien des Micropaläontologie*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1962, p. 67-72.
(6) *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 8, 1932, p. 98-100.
(7) *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 14, 1957, p. 322-324.
(8) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, no 1, 1959, p. 31-39.

(*Faculté des Sciences de Dijon, Géologie.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Découverte d'un nouveau gisement de plantes fossiles au pont de Cladel, près de Rochefort-Montagne (Puy-de-Dôme).* Note de MM. **Henri Elhai, Pierre Grangeon** et **Aimé Rudel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

1. Situation et géologie. — Le nouveau gisement que nous étudions est situé sur la route nationale n° 89, à 2 km environ au Sud-Ouest de Rochefort-Montagne, à la périphérie du massif volcanique montdorien. Les couches fossilifères se présentent au-dessous d'une coulée basaltique (ankaramite) appartenant à la série saturée du Mont-Dore et sont visibles dans les tournants de la route, un peu après le pont de Cladel. Nous avons relevé la coupe suivante, de haut en bas :

1. Sur une dizaine de mètres d'épaisseur, apparaît le front de la coulée d'ankaramite, dont la base montre des nodules de laves entremêlés de sable ocreux.
2. Une petite couche de sable noir assez fin vient ensuite, sur 30 ou 40 cm d'épaisseur.
3. Couche jaunâtre de sables et petits graviers (épaisseur 40 à 50 cm).
4. Sur 50 cm argile ligniteuse, parfois sableuse, avec quelques restes de végétaux (couche correspondant au n° 1 de l'analyse pollinique).
5. Banc dur d'épaisseur irrégulière oscillant entre 2 et 3 cm (correspond au n° 2 de l'analyse pollinique).
6. 50 cm d'argile ligniteuse à végétaux et intercalations de lits sableux plus abondants vers la base (n° 3 de l'analyse pollinique).
7. Cette nouvelle couche ligniteuse (n° 4 de l'analyse pollinique) visible sur une quarantaine de centimètres, s'est montrée particulièrement riche en végétaux fossiles. Nous y avons découvert également une empreinte de Poisson (non identifiée). Elle débute par des lits plus clairs, à Diatomées et spicules de spongilles dont l'étude microscopique sera faite ultérieurement.

Les empreintes végétales qui font l'objet de cette Note proviennent, pour la plus grande partie, des couches n°s 6 et 7 de la coupe et sont à rapprocher des n°s 3 et 4 de l'analyse pollinique.

2. Description de la flore.

Juglandacées : *Carya minor* Sap. et Mar. — Les empreintes que nous attribuons à cette espèce sont relativement nombreuses dans le gisement du pont de Cladel. Elles représentent des folioles de forme elliptique ou ovale, plus ou moins acuminées au sommet, munies d'un pétiole presque nul et très robuste, le contour est denticulé et la nervation est identique à celle de la plupart des empreintes fossiles trouvées dans le Massif Central ou des folioles de certaines espèces vivantes. Cette Juglandacée, très abondante dans le Miocène supérieur et le Pliocène d'Europe est signalée dans tous les gisements villafranchiens d'Auvergne et du Velay, soit à l'état de macrorestes, soit à l'état de pollens.

Pterocarya sp. — Une foliole fragmentaire, à base atténuée, possède une nervation qui rappelle celle de certaines folioles des *Pterocarya* vivantes. Cependant, cette unique empreinte est trop fragmentaire pour que son attribution générique ne soit pas entachée de quelque doute.

Corylacées : *Carpinus suborientalis* Sap. — Une série de feuilles, de forme subovale, brièvement acuminées au sommet, à base quelquefois cordiforme, dont la longueur oscille de 25 à 30 mm et la largeur entre 15 et 21 mm appartiennent au genre *Carpinus* et se rapprochent, par leurs caractères, des feuilles de l'espèce vivante méditerranéenne *C. orientalis* Mill.

Ulmacées : *Zelkova ungeri* Kov. — Cette espèce est représentée par plusieurs empreintes foliaires parcourues par 9-10 paires de nervures secondaires qui aboutissent à des dents tantôt élargies à la base, tantôt plus aiguës et mucronées. Certaines empreintes étant trop incomplètes, il est impossible de dire si elles s'apparentent aux espèces vivantes d'Extrême-Orient ou à l'espèce méditerrano-caucasique. Par contre, deux ou trois d'entre elles, suffisamment complètes, ont des affinités certaines avec l'espèce du Caucase : *Z. crenata* Spach.

Fagacées : *Fagus silvatica* L. — Toute une série de feuilles, de forme variée, à contour tantôt entier, tantôt plus ou moins ondulé, tantôt légèrement denticulé, avec des nervures secondaires droites, rejoignant directement la marge, au nombre de 7-9 paires, possèdent tous les caractères de l'espèce actuelle *F. silvatica* L.

Quercus roburoides Ber. — La présence du genre *Quercus*, au sein de cette florule fossile, est attestée par la découverte de nombreuses feuilles. Quelques-unes ont un pétiole qui mesure 17 mm; ce caractère confirme l'existence de *Q. sessiliflora* Salisb. dans la végétation fossile du pont de Cladel. Quant à *Q. pedunculata* Ehrh. et à *Q. pubescens* Willd. rien ne nous permet d'affirmer leur présence, il faudra sans doute attendre la récolte d'empreintes entières plus nombreuses pour être fixé sur ce point.

Buxacées : *Buxus* cf. *B. sempervirens* L. — Un échantillon représente une feuille d'aspect coriace, de forme elliptique; elle mesure 25 mm de long, sur 17 de large; l'extrême base manque; la nervation — en dehors de la nervure médiane — est à peine apparente. Tous ces caractères se retrouvent chez les feuilles de l'espèce actuelle *B. sempervirens* L.

3. Conclusions. — Le petit nombre d'espèces reconnues, parmi l'abondance relative de formes du même type, est caractéristique de cette florule. Ce fait est dû, pour une part, au mauvais état de conservation des empreintes, à la difficulté de les obtenir entières, de sorte que les espèces signalées ci-dessus, ne représentent qu'une fraction de la paléosylve.

Mais il est également possible que le petit nombre d'espèces déterminées soit une conséquence d'un appauvrissement de la forêt. Alors que les formes observées à La Gratade — à quelques kilomètres au Sud de Rochefort-Montagne — étaient de 23, au pont de Cladel ce nombre tombe à 7. Cette réduction du nombre des espèces, l'absence en particulier de *Fagus pliocenica* Sap., semble prouver que nous avons affaire à une florule plus récente que celle de La Gratade, laquelle date de la fin du Pliocène ou du début du Villafranchien. Souhaitons que d'autres fouilles mettent à jour

de nouvelles empreintes susceptibles d'apporter un peu plus de précision sur la composition de la forêt fossile et sur son âge.

3. RÉSULTATS DES ANALYSES POLLINIQUES :

	4.	3.	2.	1.
Picea	41,2	61,4	50	38
Pinus type *silvestris*	10,3	18,3	28,4	46,5
Pinus type *haphoxylon*	0,4	2,5	1,8	7,8
Abies	5	0,8	11	–
Sciadopitys	2,3	1,1	0,8	–
Tsuga	2,3	1,1	3,6	4
Cf. *Cupressaceæ*	5,7	1,8	–	–
Cf. *Taxodium*	0,7	–	–	–
Carya	4,5	1,4	–	0,5
Pterocarya	0,4	0,6	–	–
Juglans	2,3	3	–	–
Quercus	0,7	0,8	–	–
Fagus	13,7	1,1	–	–
Carpinus	3	–	0,8	–
Tilia	0,4	–	–	–
Ulmus	1,1	1,4	0,8	–
Alnus	0,4	0,8	–	–
Buxus	1,5	0,6	–	–
Coryloïde	0,4	0,6	1,8	–
Gramineæ	1,5	1,4	0,8	1,6
Cyperaceæ	0,4	–	–	–
Ericaceæ	1,5	0,3	–	–
Autres herbacées	–	1,2	–	1,6
Total des Pollens et Spores	262	350	113	192
Varia et pollens indéterminables en % du total	13	8	4	6

Les résultats des analyses de pollens montrent, qu'en réalité, la flore est beaucoup plus riche que ne le laisse penser la seule étude des échantillons foliaires. Les Conifères, qui en constituent le plus fort pourcentage, ne sont pas absents des restes végétaux, mais le plus souvent, leurs aiguilles, assez mal conservées, sont peu déterminables.

La flore pollinique des deux niveaux inférieurs apparaît assez riche et variée (n[os] 4 et 3). Elle indique la présence d'une forêt où dominent les Conifères. *Fagus* est aussi bien représenté. Ensuite, viennent les Juglandacées et *Carpinus*. Dans les deux échantillons supérieurs (n[os] 2 et 1) les Conifères sont quasi exclusifs. Il n'est pas possible de dire cependant si cela est la conséquence d'une dégradation climatique. L'hypothèse ne serait pas invraisemblable, mais le pollen étant beaucoup plus rare et corrodé, ces spectres pourraient traduire, pour l'essentiel, une destruction différentielle du matériel. Pour la datation, on peut penser à un épisode tempéré du Villafranchien, ce qui confirmerait les conclusions tirées de l'analyse de la flore macroscopique.

GLACIOLOGIE. — *Sur le glacier souterrain du gouffre de Scarasson, massif du Marguareis.* Note (*) de MM. **Michel Siffre, Claude Lorius** et Mme **Liliane Merlivat**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Le glacier souterrain du gouffre de Scarasson découvert en 1961 a été étudié au cours d'une expédition spéléologique en 1962. Différentes observations et des prélèvements de glace destinés à l'analyse isotopique et palynologique ont été réalisés jusqu'à la cote — 131 m.

Le programme de l'expédition 1962 de l'Institut Français de Spéléologie dans le massif du Marguareis ([1]), à la frontière franco-italienne des Alpes-Maritimes, comprenait l'étude du glacier souterrain du gouffre de Scarasson découvert au cours de la campagne 1961.

Situation, conditions de gisement. — Le gouffre de Scarasson s'ouvre en Italie à l'Ouest de la Pointa Marguareis sur le flanc nord de la Conca delle Carsene. Il est situé au milieu du gigantesque champ de lapiez des Rocce Scarasson dont l'altitude est comprise entre 2 063 et 2 510 m; sa position en coordonnées Lambert est la suivante ([2]) :

$$x = 1\,025,590; \qquad y = 222,750;$$

l'orifice étant situé à une altitude de 2 050 m.

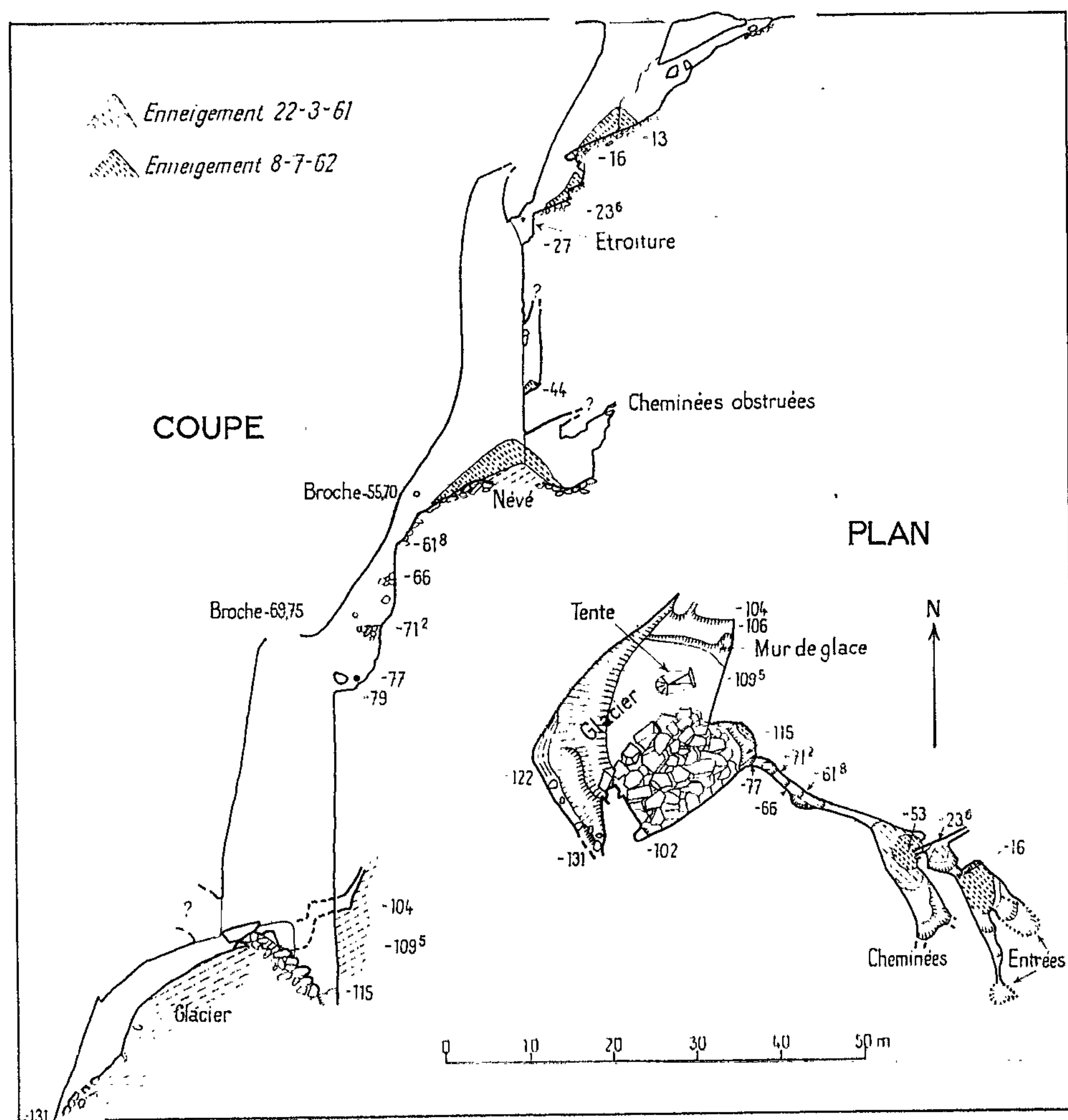
Ce gouffre se développe sur 220 m et atteint 131 m de profondeur par une série de puits verticaux entrecoupés de plusieurs paliers formés par des éboulis cryoclastiques. L'entrée est une cheminée, verticale sur 12 m, qui suit une direction Nord-Ouest jusqu'à la cote — 23 m, profondeur à laquelle une fissure Nord-Est - Sud-Ouest donne naissance à un puits de 30 m dont la base est occupée par un névé souterrain.

De — 53 à — 115 m, le gouffre suit un parcours Sud-Est - Nord-Ouest, avec un puits de 40 m débouchant sur un glacier souterrain recouvert par un amoncellement de dalles rocheuses.

Description du glacier. — Au Nord-Est, la pente de l'éboulis dégage une salle basse et large, au sol de glace se relevant au Nord pour former un mur de 2 à 3 m. En amont, un second mur vertical prolonge le glacier sur plusieurs mètres, alors qu'en aval le glacier, d'abord lisse et horizontal, s'incline progressivement pour plonger verticalement sur une hauteur variant entre 3 et 15 m. Cette partie de la cavité est occupée par un mélange de blocs et de glace qui recouvre une galerie étroite d'où peut s'observer la partie inférieure du glacier formée par un ensemble de couches déformées et plissées.

Étude du glacier. — Elle a été abordée sous différents points de vue (structure, mouvement, analyse des pollens, teneur en deutérium), l'étude ayant surtout porté sur la partie plane et le mur de glace de la salle principale.

La stratification en bandes alternativement claires et sombres, de 2 à 10 cm de hauteur, nettement visibles et régulièrement disposées, constitue un caractère remarquable de ce glacier. Cristallographiquement ces bandes se différencient de manière immédiate, puisque les grains examinés dans



Gouffre de Scarasson. Conca delle Carsene-C. C. 3.
$x = 1025,590$; $y = 222,750$; $z = 2\,050$. Développement : 220 m.

les couches claires ont une grosseur d'environ 0,5 cm alors que ceux des couches sombres ont de 1 à 4 cm; dans cette succession de strates existent de nombreuses couches très fines de poussières et débris argileux.

La température mesurée en surface dans la glace est voisine de 0°C et l'on observe quelques traces de fusion (stalactites et petite poche contenant de l'eau dans la paroi verticale au voisinage de la roche); néanmoins, un trou de forage d'environ 1 m réalisé dans la partie plane ne s'est pas rempli d'eau durant plusieurs journées.

Des témoins de déplacement ont été implantés sur la paroi verticale et sur la partie horizontale du glacier (— 110 m); ils ont été repérés par rapport à des fils verticaux fixés à la voûte rocheuse. Bien qu'une nouvelle série de mesures soit nécessaire pour l'évaluation du mouvement, celui-ci se manifeste notamment par l'existence d'une faille très nettement visible sur la paroi verticale.

Un prélèvement de glace effectué à — 107 m, au milieu du front vertical, contenait un nombre suffisant de pollens et de spores pour établir un diagramme pollinique (les pollens ont été déterminés et comptés au Laboratoire de Palynologie de Mme Van Campo par Mlle J. Cohen).

Le spectre pollinique obtenu n'est pas donné dans ses détails mais il comporte 236 pollens d'arbres et arbustes, 186 herbacées, 94 spores de fougères, 95 spores de champignons et 253 pollens indéterminables parce qu'en très mauvais état de conservation. Ces pollens abimés ne sont certainement ni des Pins ni des Aunes qu'on reconnaît même en très mauvais état; on peut donc estimer qu'une certaine quantité d'entre eux représente des herbacées et une répartition approximative, facile à calculer (puisqu'il y a 60 pins et 104 aunes) donne, pour les arbres 299 pollens et pour les herbes 375 pollens.

La strate herbacée domine, ce qui n'a pas à surprendre étant donné la nudité des sommets du massif du Marguareis. Par suite de la turbulence de l'atmosphère, des pollens transportés de loin, de régions diverses, et brassés au-dessus du massif, ont pu se déposer; ceci rend l'interprétation détaillée du paysage botanique tout à fait incertaine pour l'instant.

La seule conclusion à dégager de ces remarques est que l'accumulation de glace doit se faire par des apports d'origine externe puisqu'ils contiennent des pollens en nombre suffisant, et que cette glace ne provient pas d'eau qui aurait filtré à travers la roche.

Vers le même niveau, des échantillons recueillis dans des couches de glaces successives préalablement décapées, ont été analysés au Laboratoire des Isotopes stables de Saclay, sous la direction de MM. Roth et Nief; les teneurs en deutérium obtenues sont très homogènes et ne mettent en évidence aucune variation saisonnière [3] (tableau).

Teneur en Deutérium.

N° échantillon. Référence.	$\left(\frac{D}{H}\right).10^6$.	Remarques.
M1	149,5	Eau de fusion
M2	151,2	Couche claire
M3	152,1	Couche sombre
M4	151,8	» »
M5	151,3	» »
M6	151,6	» claire

Conclusion. — L'existence de ce glacier souterrain important pose de nombreux problèmes auxquels il est actuellement difficile de répondre; l'étude de sa formation, de son alimentation et de son évolution nécessite de nouvelles mesures dont la réalisation est prévue au cours de l'expédition projetée en 1963. En particulier, des déterminations seront faites en vue d'une évaluation de l'ancienneté de ce glacier.

(*) Séance du 8 avril 1963.

([1]) M. SIFFRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 338.

([2]) *Carte d'état-major Viève*, n° 3840, 1/50 000.

([3]) R. BOTTER, C. LORIUS et G. NIEF, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 573.

(*Institut Français de Spéléologie, Paris et Laboratoire de Géologie, Collège de France.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur une théorie des pulsations rapides structurées. Calcul de l'intensité des oscillations observées.* Note (*) de M. **Roger Gendrin**, transmise par M. Jean Coulomb.

Dans une Note précédente [1], l'analyse d'une théorie relative à la production des pulsations rapides structurées a permis de déterminer l'énergie E et le paramètre L des protons mis en jeu. On calcule maintenant, en fonction du nombre total de protons, l'intensité du signal observé, et l'on compare les ordres de grandeur obtenus aux observations récentes effectuées au moyen de fusées ou de satellites.

Nombre de particules nécessaires. — Le moment magnétique d'un proton d'énergie E, décrivant une orbite circulaire dans un champ magnétique B est :

$$\mu = \frac{E}{B} \quad (\text{C. G. S. é. m.}).$$

Si N_1 est le nombre de protons et si δ est le coefficient d'atténuation ionosphérique pour les ondes voisines de 1 Hz, le champ magnétique créé à une distance d est

$$h \approx \delta N_1 \frac{\mu}{d^3}.$$

En adoptant $E = 10$ MeV, $B = 0,4$ gauss, $d = 400$ km, $h = 1/100\,\gamma$ ($= 10^{-7}$ gauss), $\delta = 4$ [2], on trouve

$$N_1 \sim 10^{21} \text{ protons.}$$

Domaine de variation des paramètres caractéristiques. — Considérons un amas de particules se réfléchissant à la latitude moyenne $\lambda = 45°$ et contenu, au voisinage des points miroirs, dans un cylindre de diamètre MN = 100 km et de hauteur $\Delta h = 100$ km (*fig.* 1).

La période moyenne de l'oscillation est $t = 1,3$ s [1], et nous considérons une émission dont la largeur de bande est de 0,1 Hz.

Les relations

$$r = r_0 \cos^2\lambda,$$
$$\sin\chi \sim \cos^4\lambda \quad (^3),$$
$$t = 0,093 \frac{r_0}{\beta} \quad (^1)$$

permettent de calculer

$$\Delta r_0 \sim 440 \text{ km},$$
$$\Delta\chi = \Delta\chi_1 + \Delta\chi_2 \sim 0,025 \text{ rad.}$$
$$\Delta E = 2E\frac{\Delta\beta}{\beta} \sim 0,2 \text{ MeV.}$$

Flux équivalent à l'équateur. — Les N_1 protons passent à travers la surface $(\Delta r_0)^2$ avec la vitesse normale $v \cos \chi_0$, toutes les t secondes.

Leur flux $J_1 \Delta E$ est donc défini par

$$J_1 \Delta E \sim \frac{N_1}{(\Delta r_0)^2} (v \cos \chi_0) t \sim 10^{-4} \text{ protons cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.$$

En d'autres termes, le nombre de particules nécessaires pour expliquer l'intensité des phénomènes observés correspond à un flux différentiel de protons J_1 de l'ordre de 5.10^{-4} protons $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{MeV}^{-1}$.

Comparaison avec les mesures effectuées sur la composante permanente de basse énergie de la première zone de Van Allen. — Si F (E) est le flux différentiel pour l'énergie E, les mesures effectuées par fusée (¹) ou satellite (⁵) permettent d'attribuer à F (10) une valeur voisine de :

$$10^{3} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{MeV}^{-1}.$$

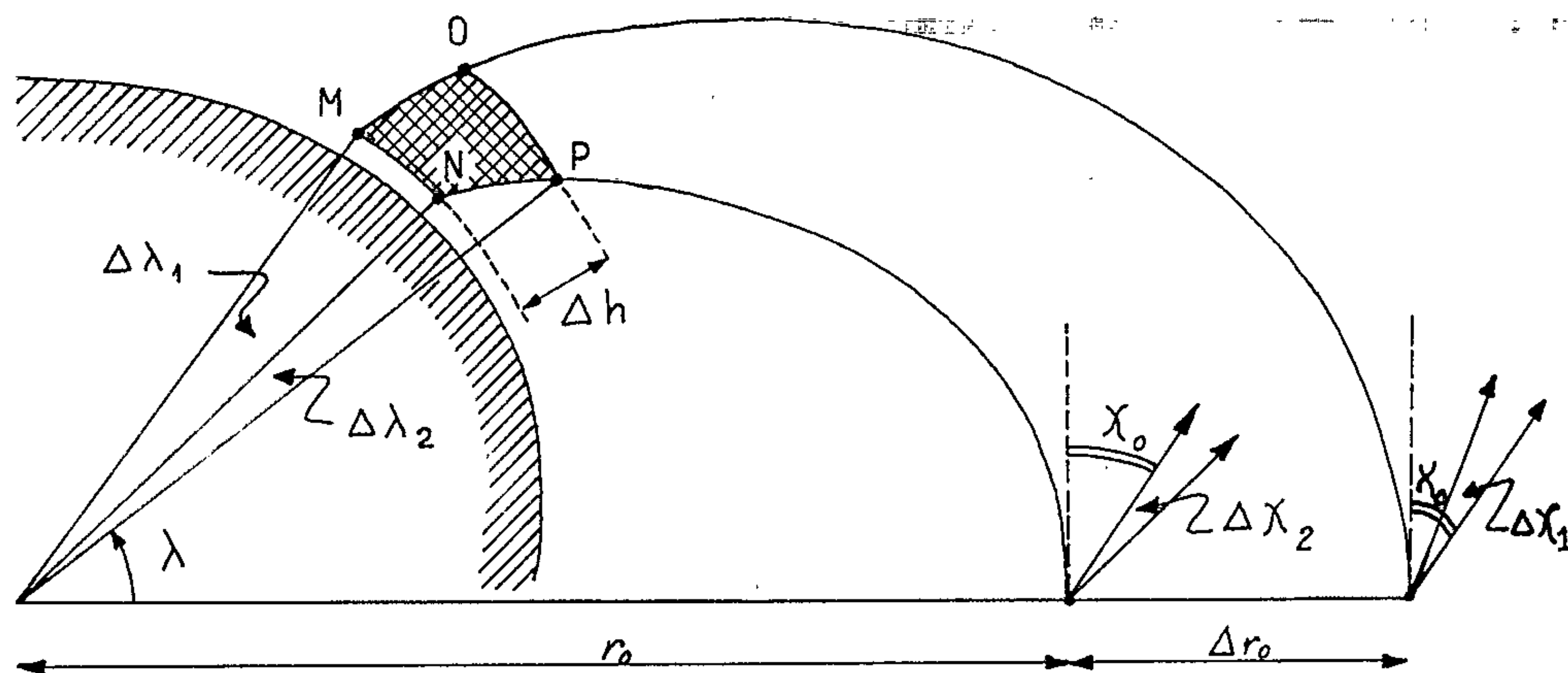


Fig. 1. — Définition.

Les protons dont les points miroirs sont en M, N et P, ont respectivement pour paramètres

$r_0 + \Delta r_0,\ \chi_0 - \Delta\chi_1;\quad r_0,\ \chi_0;\quad r_0,\ \chi_0 + \Delta\chi_2.$

Désignons par $f(\chi)$ la loi de distribution des vitesses en fonction de χ. Les résultats obtenus par l'intermédiaire d'*Explorer XII* ont montré que (⁶)

$$f(\chi) \sim C \sin^3 \chi.$$

On a donc

$$F = \int_0^{2\pi} 2\pi C \sin^4 \chi \, d\chi$$

tandis que le flux différentiel dans l'angle solide χ_0, $\chi_0 + \Delta\chi$ est

$$J_2 = 2\pi C \sin^4 \chi_0 \Delta\chi,$$

soit

$$J_2 \sim 5.10^{-2} \text{ protons cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{MeV}^{-1}.$$

Le flux J_1 qui correspond aux protons générateurs des P. R. S. est donc inférieur au flux permanent J_2 dans le même domaine d'énergie et d'angle solide.

Zones d'existence des particules. — La rupture des conditions d'invariance adiabatique impose une limite supérieure à l'énergie des protons qui peuvent être piégés sur une ligne de force de paramètre L donné. Des considérations théoriques conduisent à une loi du type

$$E_{max} = \alpha L^{-4}.$$

Suivant les auteurs, α est compris entre 230 ([7]) et 1600 ([8]), lorsque E est exprimé en mégaélectrons-volts. Nous avons choisi, pour définir la région C de la figure 2, la valeur $\alpha = 800$, qui encadre au mieux les nombres déduits des observations ([1]).

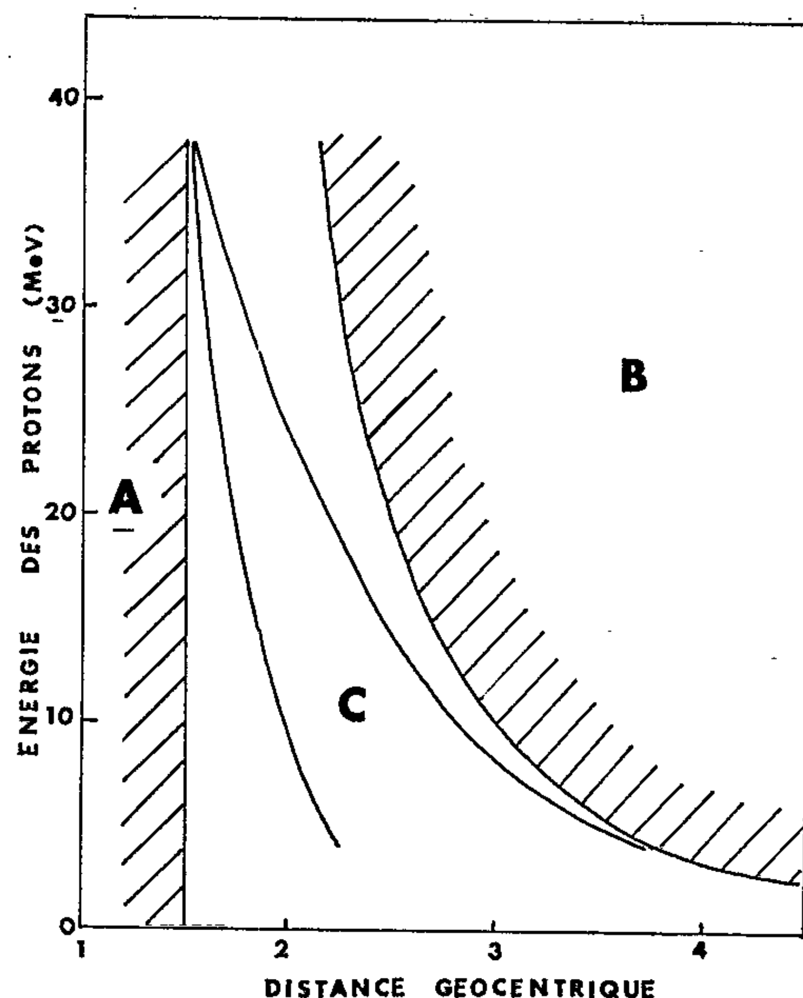


Fig. 2. — Zones d'existence des protons en fonction de leur énergie.
Régions A et B : zones interdites ([8]).
Région C : zone permise déduite des observations ([1]).

Par ailleurs, la théorie de la formation de la composante de basse énergie de la première zone de Van Allen ([8]) fournit la limite inférieure de L (région A de la figure 2). Mais le mécanisme proposé dans cette théorie ne peut expliquer la création d'amas monocinétiques de protons.

Conclusion. — Tant du point de vue des flux nécessaires que de celui de la distribution des particules en fonction de r_0, la théorie de la formation des pulsations rapides structurées que nous avons analysée conduit donc à des ordres de grandeur acceptables. On ne peut donc rejeter *a priori* ce type d'explication au profit de théories mettant en jeu la propagation d'ondes hydromagnétiques ([9]). Cependant, une interaction entre ondes et particules — du type de celle produisant les émissions T. B. F. ([10]) — reste toujours possible ([11]).

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) R. Gendrin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4487.
(2) W. E. Francis et R. Karplus, *J. Geophys. Res.*, 65, 1960, p. 3593-3600.
(3) D. A. Hamlin, R. Karplus, R. C. Vik et K. M. Waston., *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 1-4.
(4) S. J. Bame, J. P. Conner et H. H. Hill, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 1628, (résumé).
(5) L. A. Franck, J. A. Van Allen, W. A. Welpley et J. D. Craven, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 1573-1759.
(6) L. R. Davis et J. M. Williamson, *Low energy trapped protons*, in *Space Research*, III, North Holland Publishing Co, Amsterdam, 1963, p. 365-573.
(7) S. F. Singer, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 188-190.
(8) A. M. Lenchek, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 2145-2157.
(9) K. Vozoff, R. M. Ellis et G. D. Garland, *Nature*, 194, 1962, p. 539.
(10) R. M. Gallet, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 47, 1959, p. 211.

(11) Ce travail a été entrepris dans le cadre du Groupe de Recherches ionosphériques.

(Service d'Aéronomie du C. N. R. S., Fort de Verrières-le-Buisson, Seine-et-Oise.)

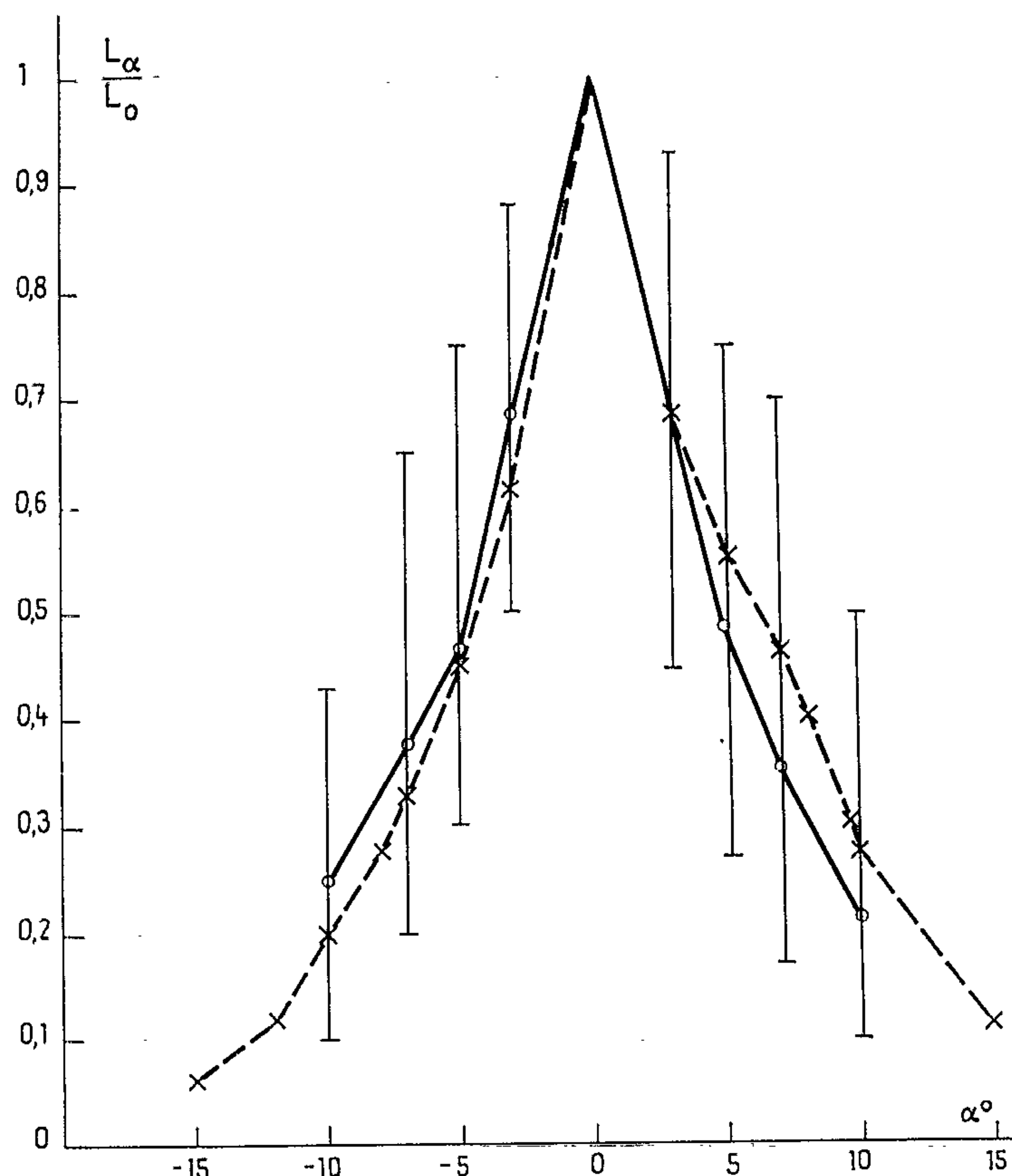
OCÉANOGRAPHIE. — *Au sujet de la répartition des luminances sous-marines au voisinage immédiat de la direction apparente du Soleil.* Note (*) de MM. **Alexandre Ivanoff** et **Jean-Louis Moreuil**, présentée par M. Jean Coulomb.

En Méditerranée occidentale, par temps ensoleillé, vers 50 m de profondeur, la luminance de la pleine eau diminue environ de moitié à 5° de la direction de luminance maximale, de un quart à 10° de cette direction, plus lentement ensuite.

Jusqu'à présent les quelques études de la répartition angulaire des luminances sous-marines se sont limitées à notre connaissance aux directions pas trop rapprochées de la direction apparente du Soleil, d'une part parce qu'au voisinage de celle-ci la luminance augmente beaucoup, et d'autre part parce qu'il est difficile d'orienter l'appareil de mesure avec la précision indispensable dans ce cas. Afin de tourner cette dernière difficulté nous avons essayé de mettre en œuvre une méthode photographique consistant à prendre un cliché sous-marin dans la direction apparente du Soleil, et à étudier la répartition des noircissements obtenus sur la pellicule. La présente Note décrit les premiers résultats ainsi obtenus.

Environ 150 clichés furent pris à 20, 40 et 60 m de profondeur par A. Falco et C. Wesli, plongeurs à bord de la *Calypso*, durant une croisière en Méditerranée occidentale. Tous les clichés ayant servi dans les résultats exposés ci-dessous furent pris par temps ensoleillé. Trois filtres colorés à large bande passante furent utilisés : un rouge, un vert et un bleu. Des filtres gris neutre permettaient d'opérer à temps de pose et ouverture constants durant une même plongée. Chaque bande de 36 vues comportait une sensitométrie préalable. Les clichés furent développés au fur et à mesure afin d'obtenir des renseignements sur le temps de pose, l'ouverture, et les filtres gris neutre à utiliser aux diverses profondeurs et avec les différents écrans colorés. Malgré cela seuls une trentaine de clichés furent exploitables (en particulier la quasi-totalité des clichés pris à 20 m de profondeur avec les écrans vert et bleu furent sur-exposés, tandis que la totalité des clichés pris à 40 et 60 m avec l'écran rouge furent sous-exposés). Chaque cliché fut exploré selon deux axes rectangulaires passant par le point de noircissement maximal, correspondant à la direction apparente du Soleil. L'effet de la diminution de l'éclairement de la pellicule avec l'inclinaison θ sur l'axe de l'objectif fut corrigé d'après les indications fournies par le constructeur de l'appareil photographique (correction en $\cos^4\theta$ aux faibles ouvertures, plus complexe aux grandes ouvertures). Les résultats obtenus à 20 m de profondeur ainsi que ceux obtenus avec l'écran rouge étant trop fragmentaires, nous nous sommes limités dans ce qui suit à ceux obtenus à 40 et 60 m de profondeur (sensiblement les mêmes à la

précision des mesures près) avec les écrans vert et bleu (fournissant des résultats très voisins). La figure ci-contre traduit la moyenne ainsi obtenue d'après 10 clichés.



Moyenne des résultats obtenus à 40 et 60 m de profondeur, avec des écrans vert et bleu. En abscisses, l'angle α (en degrés) de la direction considérée avec celle de la luminance L_0 maximale. En ordonnées, le rapport de la luminance L_α de la pleine eau dans la direction considérée à celle L_0 dans la direction apparente du Soleil. La courbe en trait plein correspond aux directions se trouvant à droite et à gauche de celle de la luminance maximale, tandis que la courbe en trait discontinu correspond à celles se trouvant dans un plan vertical passant par la direction apparente du Soleil, α étant compté positivement au-dessus du Soleil et négativement au-dessous. Les traits verticaux représentent la dispersion des résultats obtenus pour les directions se trouvant à droite et à gauche de celle de la luminance maximale.

Ainsi qu'il fallait s'y attendre, le plan vertical passant par le soleil constitue un plan de symétrie. Par contre, les luminances sont légèrement plus grandes au-dessus de la direction apparente du Soleil qu'au-dessous, avec une irrégularité entre 3 et 10° au-dessus de la direction de la luminance maximale, probablement due à la voûte céleste.

(*) Séance du 6 mai 1963.

(*Laboratoire d'Océanographie Physique de la Faculté des Sciences, 57, rue Cuvier, Paris, 5e*)

MYCOLOGIE. — *Observations préliminaires sur la microflore fongique de certains sols de vignobles de la région toulousaine.* Note (*) de M[lle] JANINE ROUCH et M[me] JACQUELINE NICOT, présentée par M. Roger Heim.

Certains vignobles de la région toulousaine présentent des plages dépourvues de flore adventice et caractérisées par l'acidité accrue et la forte teneur en cuivre du sol. La microflore fongique, dans l'horizon A_0, reflète ces caractéristiques biologiques et physicochimiques. La cause de l'acidification locale, qui semble à l'origine de la stérilité du terrain, pourrait être recherchée dans l'action acidifiante de la microflore du sol.

L'accumulation de quantités élevées de cuivre dans les sols de vignobles, consécutive aux traitements anticryptogamiques, et ses conséquences sur le développement de la flore adventice, ont depuis longtemps retenu l'attention des agronomes. A la suite des observations de Girard ([1]), de nombreux travaux ont été consacrés au problème de la toxicité du cuivre vis-à-vis des phanérogames, à l'acidification des sols ainsi traités ou à leur appauvrissement en matière organique [([2]) à ([8])], mais l'aspect microbiologique du phénomène n'a été abordé que tout à fait récemment ([9]).

C'est le recensement de la microflore fongique du sol que nous avons entrepris dans certains vignobles de la région toulousaine établis sur des alluvions d'origine pyrénéenne, très décalcifiées. Les vieilles vignes présentent des plages plus ou moins circulaires, nettement délimitées, qui, peu à peu, s'agrandissent et s'emboîtent, où l'on assiste à la disparition progressive des plantes adventices; les dernières espèces à persister sont des acidophiles : *Ornithopus sativus*, *Rumex acetosella* et l'*Erigeron canadense* qui se maintient au pied des ceps. Une auréole à *Mibora minima* borde cette zone stérile; la vigne arrachée, le sol se recouvre d'*Agrostis stolonifera*. Conjointement à ces modifications de la flore adventice, on constate une acidification des horizons superficiels du sol, dont le pH peut varier, en l'espace de 1 m, de 6-6,5 à 4,5-5. La teneur en cuivre est plus élevée, tandis que, par suite de l'absence de végétation superficielle, le sol s'est appauvri en matière organique, en phosphates, en bases échangeables, en fer, en manganèses. Dans les terrains ainsi modifiés, la vigne se maintient, mais avec des rendements moindres. Nous assistons peut-être ici au début d'un phénomène qui, en se généralisant, aurait pour conséquence la disparition de toute flore adventice dans le vignoble, comme on le constate sur les côteaux de Fronton et les Graves du Bordelais.

LOCALISATION DES PARCELLES ET TECHNIQUE D'ÉTUDE. — Notre étude a porté notamment sur trois parcelles situées sur des terrasses alluviales quaternaires de la Garonne ou de l'Ariège : sur le domaine de Monlon, et à Auterive, la zone de stérilité est encore limitée à des plages de 15

à 20 m de diamètre; à Villaudric les phénomènes de toxicité sont très accentués, puisque toute la parcelle de vigne est dépourvue d'adventices.

Les données physicochimiques réunies dans le tableau I concernent des prélèvements effectués à Auterive et à Villaudric, dans l'horizon A_0 (0-10 cm) ([10]). Ces nombres confirment les observations faites par les auteurs précités dans le vignoble toulousain et dans d'autres régions viticoles.

TABLEAU I.

Caractéristiques physiques et chimiques de parcelles fertiles (Auterive) et stériles (Auterive, Villaudric).

	Auterive.				Villaudric.
	Fertile.		Stérile.		Stérile.
	Octobre.	Février.	Octobre.	Février.	Mars.
Analyse physique :					
Sable grossier : 0,2 -2 mm...	332	316	285	321	343
» fin : 0,050-0,2 » ...	211	159	235	211	195
» très fin : 0,020-0,050 » ...	198	162	231	198	268
Limon : 0,002-0,020 » ...	186	206	179	180	142
Argile : moins de 0,002 » ...	72	116	55	76	142
Matière organique (°/₀₀)............	30	41	15	14	44
pH eau..........................	5,4	5,8	5,1	5,5	5,5
Phosphates :					
Méthode Joret-Hébert............	326	201	180	100	75
» Dyer..................	280	190	247	131	62
Soufre..........................	23	21	32	10	15
Bases échangeables :					
Chaux..........................	1100	1100	700	480	240
Magnésie.......................	129	150	85	79	19
Potasse........................	372	328	190	136	46
Soude..........................	20	8	16	4	10
Fer.............................	400	480	271	244	196
Manganèse :					
Réductible......................	59	70	37,8	31,8	3,8
Échangeable.....................	24,2	30,5	21	14,2	2,3
Cuivre..........................	18,3	10,5	35,4	13,7	44,1

Les *prélèvements de sol* ont été effectués aseptiquement à 10 cm de la surface, dans des plages stériles, et les dilutions de terre ensemencées le jour même de la récolte sur divers milieux synthétiques ou semi-synthétiques. Les Micromycètes isolés sont recensés dans le tableau II.

REMARQUES SUR LA MYCOFLORE DES PLAGES STÉRILES. — 1° Chacune de ces listes ne comporte qu'un petit nombre (16 à 18) d'espèces fongiques; il semble donc que, parallèlement à l'appauvrissement de la flore phanérogamique superficielle, on assiste à une réduction de la mycoflore dans l'horizon A_0. La toxicité du cuivre, souvent invoquée pour expliquer la disparition de la flore adventice, pourrait également jouer un rôle sélectif et limitatif sur la microflore du sol.

TABLEAU II.

Liste des espèces de Micromycètes isolées de trois parcelles stériles.

	Monlon (deux prélèvements, janvier).	Auterive (un prélèvement, mars).	Villaudric (deux prélèvements, nov., mars).
		Streptomyces griseus	
MUCORALES :			
	Cunninghamella elegans	*Absidia Butleri*	*Cunninghamella elegans*
	Mortierella isabellina	*Cunninghamella elegans*	*Zygorhynchus Vuillemini*
		Rhizopus nodosus	
ASCOMYCÈTES :			
	Chætomidium sp.	*Penicillium vermiculatum*	*Chætomium aureum*
	Chætomium aureum	*Sphæriale* ? (immature)	*C. globosum*
	Penicillium vermiculatum		
FUNGI IMPERFECTI :			
	Aspergillus niger	*Aspergillus fumigatus*	*Aspergillus niger*
	Cladosporium variabile	*A. terreus*	*Fusarium oxysporum*
	Gliocladium catenulatum	*Fusarium moniliforme*	*Gliocladium catenulatum*
	Gonytrichum macrocladum	*Humicola grisea*	*G. roseum*
	Penicillium lanosum	*Papularia sphærosperma*	*Gliomastix murorum* var. *felina*
	P. lilacinum	*Penicillium* sér. *janthinellum* (2 esp.)	*Penicillium caseicolum*
	P. sp.	*P. lilacinum*	*P. oxalicum*
	Trichoderma viride	*P.* spp. (2)	*Pestalotia palmarum*
		Stachybotrys atra	*P. truncata*
		Staphylotrichum coccosporum	*Robillarda vitis*
			Staphylotrichum coccosporum
			Trichoderma viride
MYCELIA STERILIA :			
	Deux souches		

2° Quelques-unes des espèces isolées, telles que les *Fusarium*, *Pestalotia*, *Papularia*, *Chætomium*, sont liées à la présence des débris végétaux introduits par la vigne et, éventuellement, par la fumure organique; le cas du *Robillarda vitis*, commensal du black-rot sur les feuilles de vigne, est particulièrement suggestif. Il ne s'agit pas ici d'une flore autochtone du sol, mais d'espèces introduites fortuitement, et dont la présence pourrait ne pas se révéler constante.

3° D'autres sont caractéristiques des sols secs et chauds, tels *Gonytrichum macrocladum*, *Staphylotrichum coccosporum*, et les *Aspergillus*, en particulier *A. terreus*, nettement thermophile. La présence élective d'espèces thermophiles dans le sol de ces parcelles s'explique à la fois par sa texture et par l'absence d'une couverture végétale protectrice.

4° Plus nombreuses encore sont les espèces caractéristiques des sols acides : les *Penicillium*, notamment *P. lilacinum*, *Mortierella isabellina*, *Zygorhynchus vuillemini*, *Trichoderma viride* [11]. Par contre, les bactéries sont peu abondantes et les *Streptomyces*, peu tolérants à l'acidité du milieu,

sont extrêmement rares. Le *Cladosporium variabile*, qui normalement est défavorisé aux pH faibles, se montre peu vigoureux, et son développement dans les cultures reste très limité.

Enfin, l'abondance des *Penicillium* dans ces sols s'expliquerait non seulement par leur adaptation aux milieux acides, mais encore par la tolérance de beaucoup d'espèces de ce genre aux substrats toxiques, tels les composés cupriques.

En conclusion, la microflore fongique des plages stériles du vignoble toulousain reflète bien les caractéristiques biologiques et physicochimiques de ces sols; mais, dans l'état actuel de nos recherches, le problème des causes et du mécanisme de cette stérilisation locale et partielle du sol reste posé. L'influence toxique du cuivre, solubilisé dans ces plages plus acides, n'est pas à rejeter; encore resterait-il à expliquer sa localisation à des zones préférentielles. En fait, le problème de base semble bien être celui de l'acidification superficielle du sol en des points privilégiés, dont aucun argument physique ou chimique ne peut expliquer l'origine. Il n'est pas exclu que ce phénomène soit de nature biologique et résulte d'une action acidifiante de la microflore. Quelques mesures préliminaires, portant sur un petit nombre d'espèces fongiques, semblent autoriser cette hypothèse.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) A. GIRARD, *Comptes rendus*, 120, 1895, p. 1147.
(2) L. MAQUENNE et E. DEMOUSSY, *Comptes rendus*, 169, 1919, p. 937.
(3) P. ANNE et M. DUPUIS, *C. R. Acad. Agric.*, n° 2, 1953, p. 58.
(4) G. DROUINEAU et R. MAZOYER, *C. R. Acad. Agric.*, n° 7, 1953, p. 390; *Ann. Agron.*, 13, 1962, p. 31.
(5) L. DEPARDON et P. BURON, *Ann. Agron.*, n° 1, 1955, p. 161.
(6) J. DELAS, J. DELMAS, M. RIVES et C. BAUDEL, *C. R. Acad. Agric.*, 45, 1959, p. 651.
(7) J. DELAS, J. DELMAS et C. DEMIAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3867.
(8) L. ANDRÉ, *Thèse Ing.-Dr.*, Toulouse, 1962.
(9) J. POCHON, L. LEBORGNE, P. TARDIEUX et J. FALCOU-SIGRAND, *Ann. Inst. Pasteur*, 103, 1962, p. 614.
(10) Analyses effectuées par le R. P. Magny, Professeur à l'École d'Agriculture de Purpan.
(11) J. H. WARCUP, *T. B. M. S.*, 34, 1951, p. 376.

(*École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse*
et *Laboratoire de Cryptogamie du Muséum, Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructure plastidiale du* Pandorina morum *(Mill)*. Note (*) de M[lle] **Marcelle Lefort**, présentée par M. Roger Heim.

En vue d'études génétiques et ultramicroscopiques sur l'hérédité des anomalies plastidiales induites chez *Pandorina morum*, nous avons analysé l'infrastructure de la cellule normale et plus particulièrement celle du chloroplaste et de ses annexes.

Pandorina morum (Mill) est une Volvocale dont le cœnobe est généralement composé de 16 cellules pyriformes et biflagellées, fermement maintenues entre elles par un mucilage (*Mu.*, *fig.* 5) à structure fibrillaire évidente qui atteint dans les colonies adultes de 0,3 à 0,5 μ d'épaisseur.

Chaque cellule est limitée par une membrane cellulaire (*Me C.*, *fig.* 2) constituée d'au moins deux feuillets minces dont l'ensemble n'excède pas 100 Å. Entre cette paroi cellulaire et le mucilage on distingue, sur les images électroniques, une zone spongieuse de 1 μ d'épaisseur environ où la fixation osmique ne révèle souvent que quelques amas fibrillaires ou granuleux (*am. f.*, *fig.* 5) en rapport, semble-t-il avec la membrane elle-même. Contrairement à ce qu'on pensait jusqu'ici, après la division d'une colonie, on peut observer des communications intercellulaires qui persistent très tardivement.

La figure 1 constitue un schéma excellent de l'ensemble de la structure cellulaire du *Pandorina*. Le chloroplaste unique, multilobé, apparaît sous plusieurs profils et enferme la masse *Py.* du pyrénoïde auquel il est relié par des travées de matrix plastidiale et des groupes de lamelles. Entre celles-ci, une couronne d'amidon l'isole du système lamellaire plastidial. Apparemment homogène sur cette image, le noyau *N* de 3 μ environ révèle après fixation osmique (*fig.* 6) une structure finement fibrillaire du nucléoplasme et un volumineux nucléole dense et souvent cavulé. Le feuillet externe de la membrane nucléaire, elle-même double et perforée (pores, *fig.* 1 et 6) forme des évaginations en liaison avec le réticulum endoplasmique *Re.* Au voisinage immédiat du noyau, on observe des formations golgiennes (*Go.*). De nombreuses vacuoles sont dispersées dans le cytoplasme tandis que les mitochondries *Mi.* sont le plus souvent groupées entre le chloroplaste et la membrane cellulaire.

Le chloroplaste unique du *Pandorina morum* est limité par une double membrane de 200 Å environ *Me. Chl.* Au sein d'une matrix granuleuse le système lamellaire apparaît composé d'une série de feuillets ou disques (*d.*) d'une épaisseur voisine de 200 Å. Ces disques sont toujours au moins associés par deux donnant l'image de la triple structure classique avec deux lamelles minces latérales de 50 à 75 Å et d'une lamelle épaisse centrale

de 100 à 150 Å, celle-ci résultant de l'accolement des deux bords externes des disques. L'ensemble mesure de 400 à 500 Å. On observe l'accolement de 3 à 10 disques et plus, sur des longueurs variables et pouvant atteindre 1 μ. Certaines lamelles divergent pour s'unir à celles d'une couche voisine. On peut en outre distinguer des couples de lamelles fines reliant entre eux ces groupes de disques associés (*l.*).

Pour être moins régulière, cette organisation lamellaire n'est pas sans rappeler la structure à grana et lamelles intergrana des chloroplastes des plantes supérieures. Déjà observés chez *Chlamydomonas reinhardii* (1957) [1] l'existence de grana rudimentaires ne semble pas correspondre au degré d'évolution de l'algue; elle serait, comme chez les Plantes supérieures, où l'on observe une structure granaire typique, liée à une certaine formule pigmentaire [2].

Dans certains chloroplastes nous avons pu observer une structure très particulière du système lamellaire (*fig.* 4). Elle est constituée d'un réseau sinueux de feuillets qui peuvent donner suivant l'angle de la coupe, ou l'image d'une structure triple avec une lame médiane dense de 140 Å, ou au contraire apparaître comme deux couples de lamelles de 200 Å séparées par 140 Å environ, chaque élément du couple ayant 200 Å environ. De leurs dimensions et du mode de liaison avec les lamelles régulières du chloroplaste, on peut estimer que ces feuillets correspondent à deux disques. Ils peuvent occuper, soit une plage importante du chloroplaste comme dans la figure 4 ou un volume plus restreint comme le révèle la figure 5. Cette structure peu fréquente chez *Pandorina morum* rappelle celle observée chez *Chlorogonium elongatum* [3] sans qu'on puisse, dans l'un comme dans l'autre cas la relier à un métabolisme cellulaire particulier ou à un stade de différenciation déterminé du chloroplaste.

Le pyrénoïde *Py.* apparaît dans le chloroplaste comme une zone dense de 3 μ environ où la fixation osmique révèle une structure fibrillaire

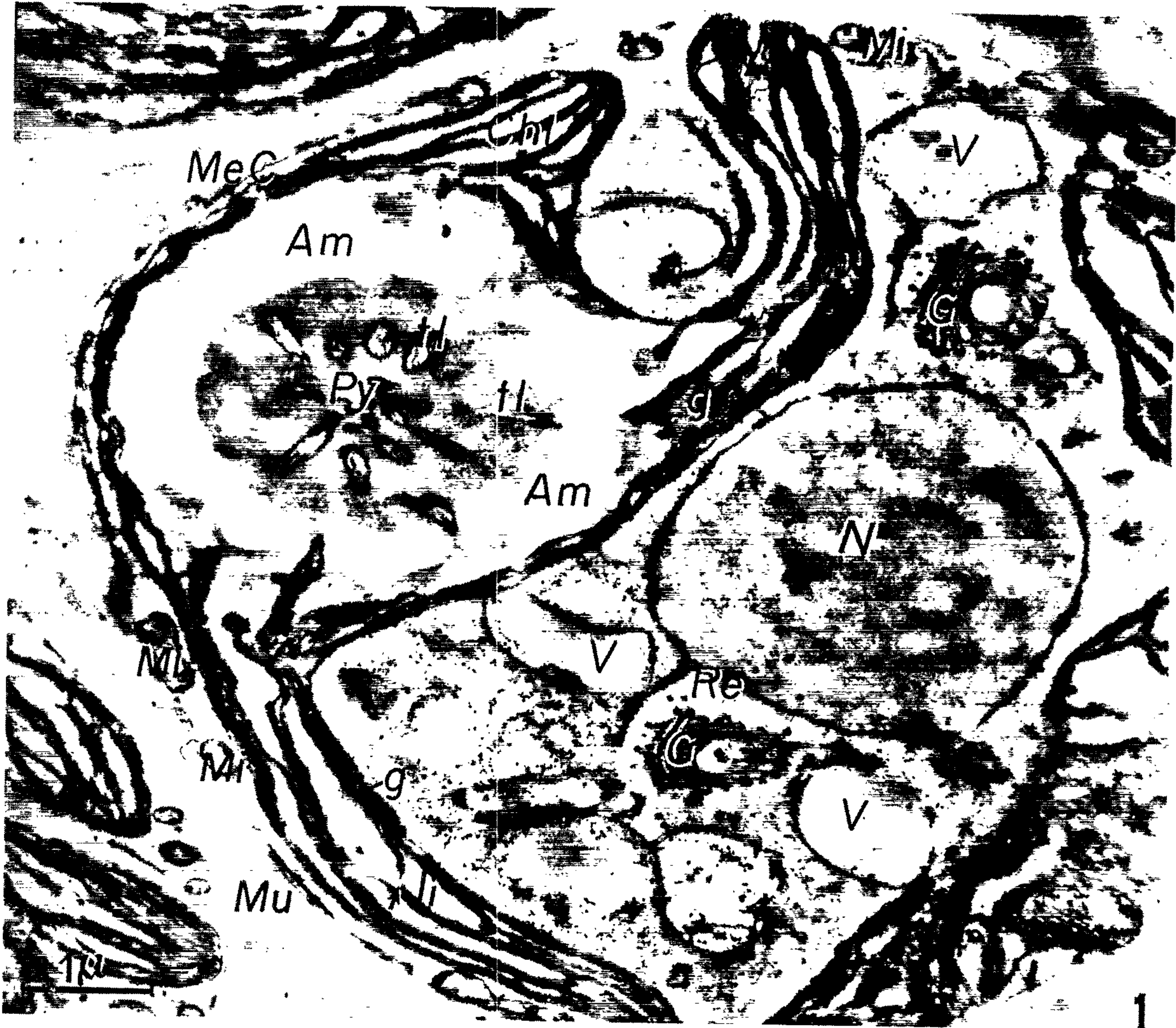
EXPLICATION DES FIGURES.

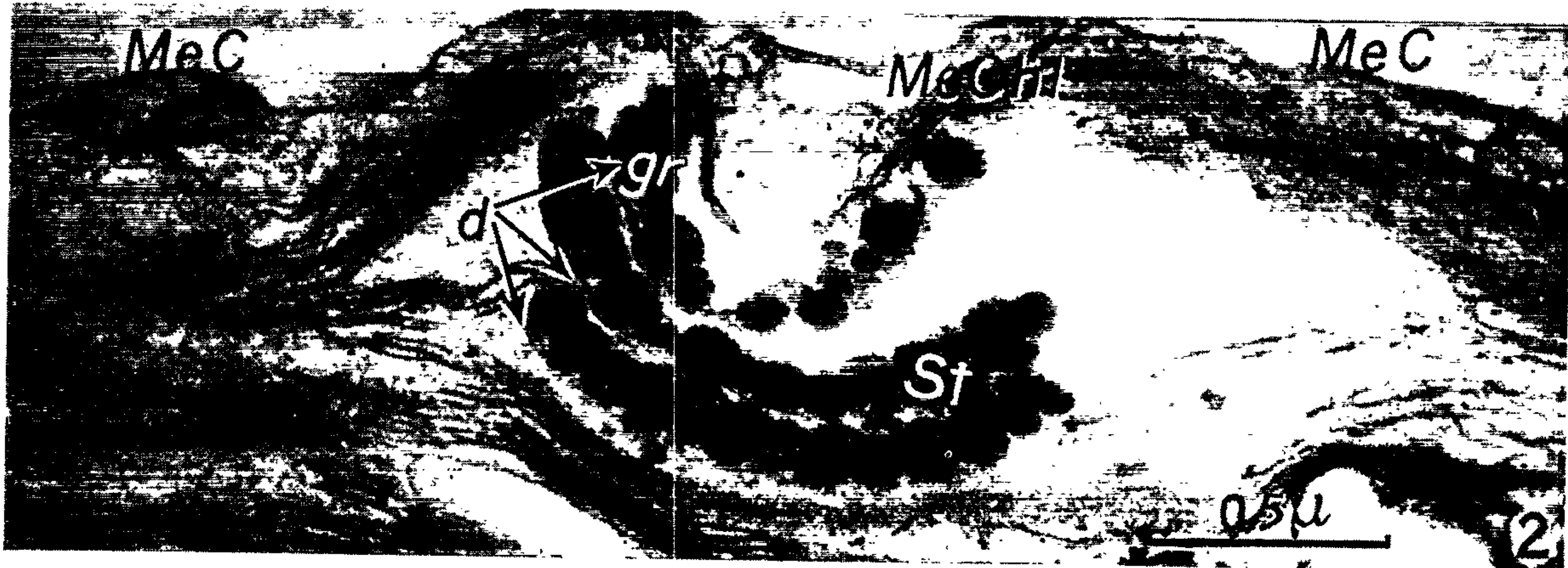
Fig. 1 (G × 16 450). — Permanganate; araldite. Électromicrographie à faible grossissement du *Pandorina morum* où apparaissent schématiquement les principaux éléments cellulaires. *MeC.*, membrane cellulaire; *Chl.*, chloroplaste; *g.*, granum; *M.*, mitochondrie; *N.*, noyau; *V.*, vacuole; *G.*, Golgi; *Am.*, amidon; *Re.*, réticulum endoplasmique en liaison avec le feuillet externe de la membrane.

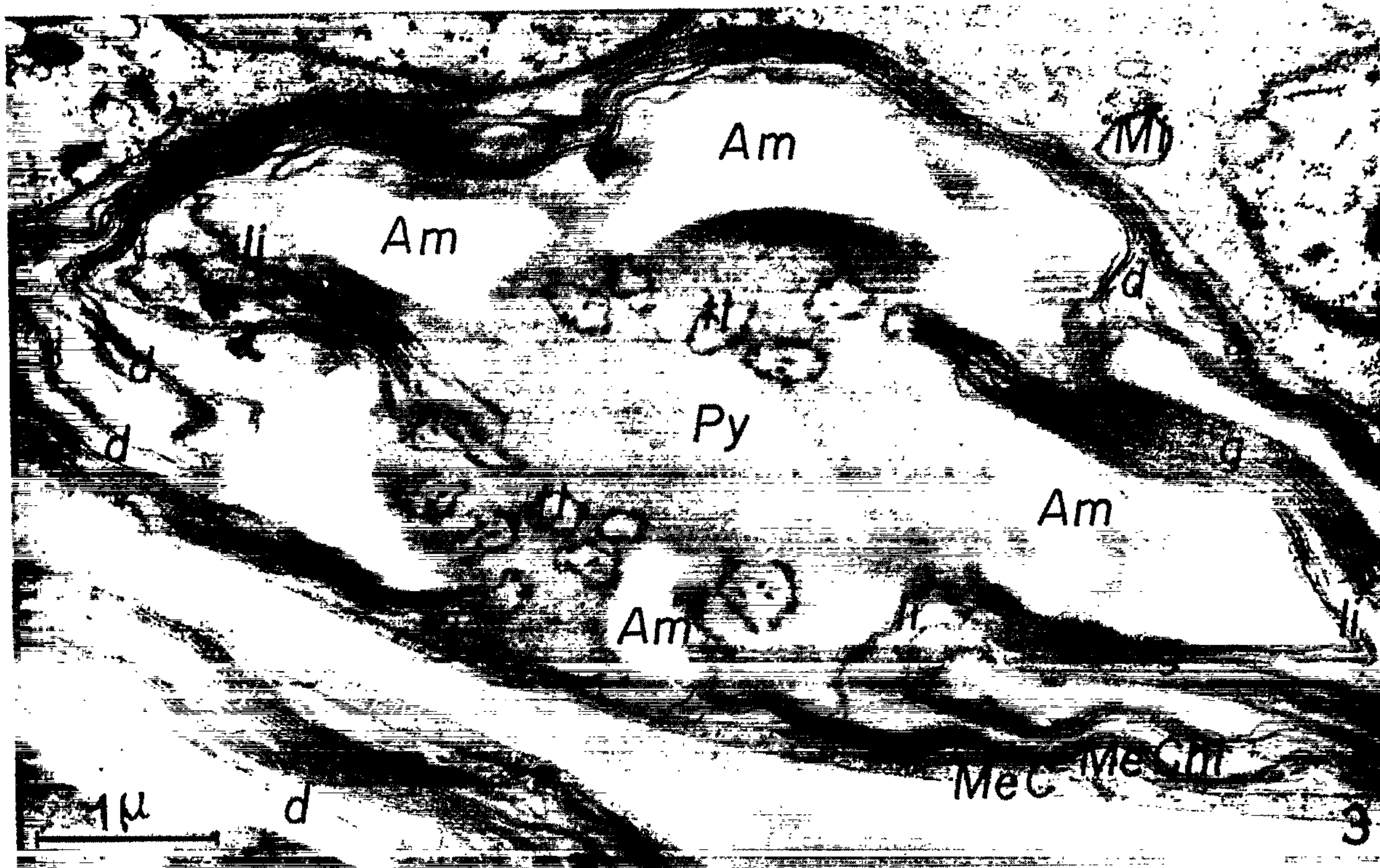
Fig. 2 (G × 48 000). — Tétroxyde d'osmium; épon. Zone du stigma *St.* constitué de granules denses *gr.* d'astaxanthine séparés par des membranes doubles ou disques *d.* du chloroplaste.

Fig. 3 (G × 21 300). — Permanganate; araldite. Chloroplaste avec des groupes de disques *d.* organisés en grains *g.* reliés entre eux par des couples de lamelles intergrana *li.* et zone du pyrénoïde où la fixation permanganatée met en évidence le mode de pénétration des lamelles *tl.* La matrix du chloroplaste et la substance de fond du pyrénoïde paraissent avoir, après cette fixation, la même densité électronique. En *Am.*, amidon.

Fig. 4 (G × 20 700). — Permanganate; araldite. Feuillets doubles dans le chloroplaste au trajet lâche et sinueux reliés au système lamellaire normal.


Mi
Chl
MeC
V
Am
G
Py
tl
g
Am
N
Mi
V
Re
G
Mi
g
V
Mu
li
1 μ
1

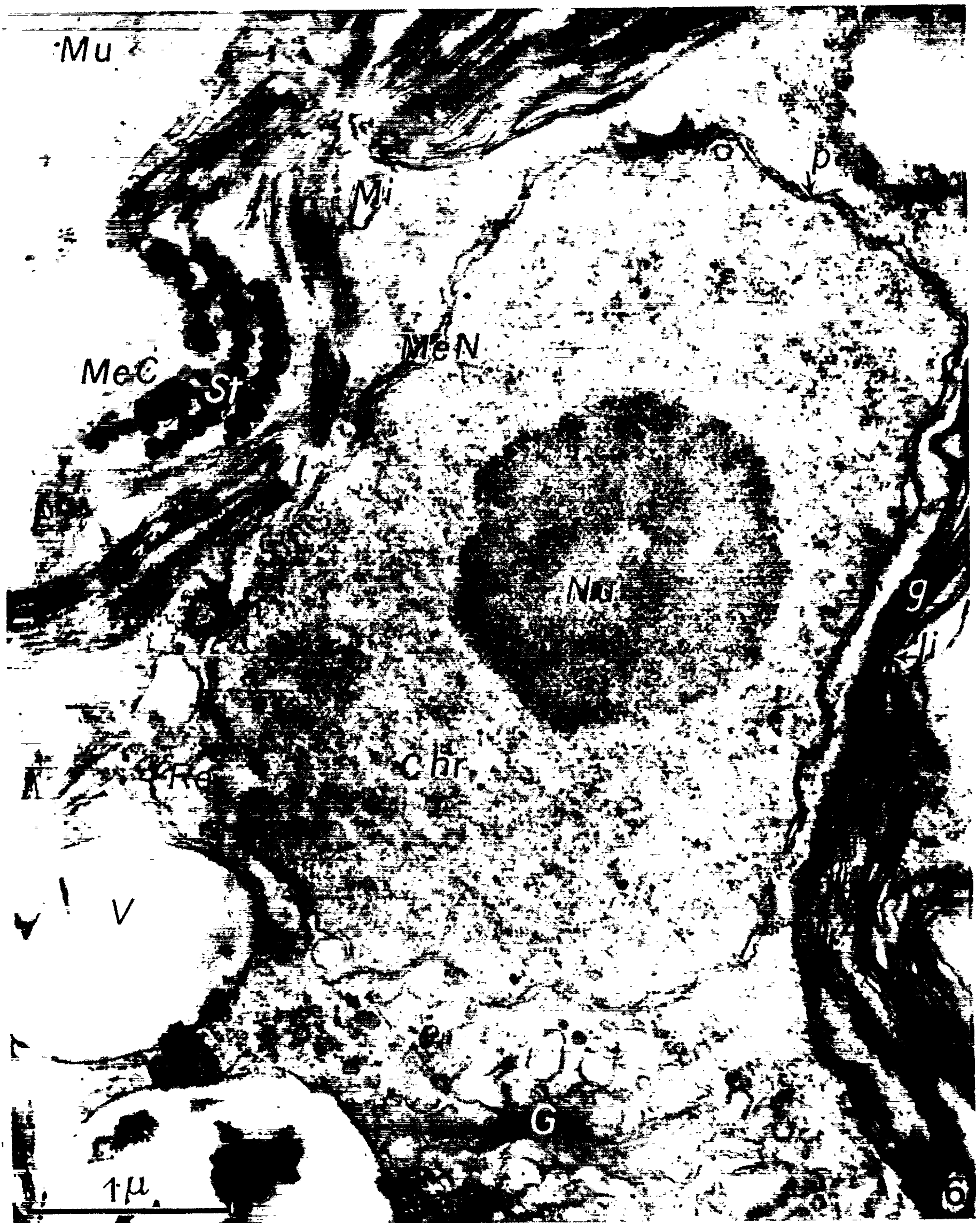

MeC
MeCH
MeC
gr
d
St
0,5 μ
2


Am
Am
Mi
li
d
d
d
Py
Am
Am
li
MeC
d
1μ
3


1μ
Cy
MeC
Mi
1
2



aml.
Mi
MeC
Py
Am
Ma
Am
St
MeC
1μ
5



Mu
Mi
MeN
MeC
St
p
Nu
g
li
Chr
V
G
1μ
6

Fig. 5 (G × 22 400). — Tétroxyde d'osmium; épon. Zone du pyrénoïde du *Pandorina morum* où se distinguent bien les grana *g.* pénétrant dans le pyrénoïde accompagnés de travées de matrix granuleuse. *Ma.*, la masse centrale est formée d'une substance granuleuse dense dont la disparition après fixation permanganatée fait supposer qu'il s'agit essentiellement de protéines basiques. Au niveau de la flèche, région du chloroplaste à feuillets sinueux comme dans la figure 4.

Fig. 6 (G × 32 400). — Noyau du *Pandorina morum* avec une membrane nucléaire double munie de pores *p.* Au feuillet externe sont attachés des grains assimilables à des ribosomes. Le nucléole volumineux *Nu.* est constitué de granules ou de tubules très courts. On observera le stigma en *St.*

compacte (*fig.* 5). Il est relié au reste du système plastidial par des groupes de lamelles accompagnées de trabécules de matrix plastidiale. Au niveau du pyrénoïde le trajet des lamelles devient très sinueux : on n'observe, en effet, le plus souvent, que des sections transversales ou très obliques (*Py.*, *fig.* 3). Le nombre des disques qui pénètrent dans le pyrénoïde est variable mais toujours supérieur à deux, contrairement à ce qui a été observé pour *Chlamydomonas movæsii.* Entre ces groupes de disques, au sein de la matrix, les grains d'amidon sont disposés en couronne.

Après une fixation permanganatée (*fig.* 3), la matrix du chloroplaste et le pyrénoïde apparaissent homogènes et de même densité. On peut donc supposer que le pyrénoïde est essentiellement composé de protéines basiques que ce type de fixation ne préserve pas. Sur cette image électronique, on distingue mieux la section des lamelles pénétrant dans le pyrénoïde et l'empilement des disques *d.* qui correspondent à ce que nous considérons comme des grana et *id.* les lamelles fines et flexueuses dites intergrana. Nous avons par ailleurs retrouvé pour le pyrénoïde du *Gonium sacculiferum* [3] la même organisation structurale.

Une dernière zone différenciée du chloroplaste est constituée par le stigma *St.*, organe photorécepteur de la cellule (*fig.* 2). Il est situé au pôle antérieur de la cellule, où sont insérés les flagelles. Il est inclus dans le chloroplaste mais, le plus souvent, très proche de la membrane cellulaire. En forme de cupule de 2 μ environ, il est formé de trois à cinq rangs de granules sphériques de 0,01 μ pressées les unes contre les autres. Les rangs sont séparés par une double membrane (*d.*, *fig.* 2) qui correspond à un disque du chloroplaste. Le stigma chez *Pandorina*, au contraire de celui d'*Euglena*, est sans liaison apparente avec l'appareil flagellaire. Ces granules qui apparaissent denses aux électrons après fixation osmique seraient composées d'un caroténoïde, l'astaxanthine, fréquent chez les Crustacés.

En conclusion, l'infrastructure de *Pandorina morum* est extrêmement voisine de celle de *Chlamydomonas reinhardii* [1] et de *Gonium sacculiferum* [4]. Dans ces trois algues Chlorophycées l'infrastructure du chloroplaste est caractérisée par l'existence de grana rudimentaires, or les Chlorophycées comme les Plantes supérieures possédent la chlorophylle

A associée à la chlorophylle B. Les autres organismes chlorophylliens ne contiennent que la chlorophylle A accompagnée de divers pigments accessoires.

Le chloroplaste du *Pandorina morum* constituerait un intermédiaire entre la structure granaire typique des Plantes supérieures et la structure sans grana de toutes les autres Algues.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) R. Sager et G. E. Palade, *J. B. B. C.*, 3, n° 3, 1957, p. 463-487.

(2) Chlorophylle A/chlorophylle B et caroténoïdes.

(3) G. de Haller et Ch. Rouiller, *J. Protozool.*, 8, n° 4, 1961, p. 452-462.

(4) Non publié.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences, Orsay.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations inframicroscopiques sur le mycélium « sénescent » du* Podospora anserina (*Ascomycètes*). Note (*) de Mlle **Cécile Delay**, présentée par M. Roger Heim.

L'appareil végétatif du *Podospora anserina* est constitué par un thalle filamenteux dont la croissance s'effectue à partir de l'extrémité libre. Il a été constaté (Rizet, 1953) que sa multiplication indéfinie par voie végétative est impossible. Au bout d'un certain temps la croissance s'arrête en même temps que la morphologie de la région apicale des filaments se modifie : le mycélium est devenu « sénescent ». Ces phénomènes communs à toutes les souches étudiées ont été analysés de façon précise au point de vue génétique par Rizet [1] et Marcou [2]. Il a été ainsi montré que la « sénescence » est provoquée par l'apparition d'un « déterminant », de nature infectieuse, transmissible soit par voie maternelle au cours de la reproduction sexuée, soit par anastomoses. Après une phase d'incubation, non décelable morphologiquement, la vitesse de croissance de la culture diminue, puis devient nulle, en même temps qu'apparaissent les anomalies mycéliennes. La présente Note a pour but de décrire les modifications infrastructurales subies au cours de cette phase ultime de la sénescence.

Les modifications cytologiques apparaissent au moment où la croissance de la culture est pratiquement arrêtée. Au microscope photonique, dans les cultures sur milieu moût de maïs gélosé, l'éclatement des cellules apicales dont le contenu paraît se répandre à l'extérieur apparaît fréquemment; ce phénomène ne s'observe pas nettement dans les cultures en milieu liquide où un gonflement des hyphes, précédant la coagulation du cytoplasme et sa disparition a été souvent constaté.

Bien que de nombreuses cellules du front de croissance dégénèrent, la culture reste vivante, les hyphes peu atteintes, ou restées saines, des régions profondes poursuivant ou reprenant leur croissance avant d'entrer en dégénérescence à leur tour. Il en résulte qu'une grande hétérogénéité de structure apparaît à l'observation des cellules aussi bien au microscope photonique qu'au microscope électronique.

Les micrographies électroniques présentées illustrent les transformations les plus typiques rencontrées au cours de cette étude. Nous décrirons successivement le devenir des principaux constituants cellulaires.

Les mitochondries. — Elles apparaissent parmi les premiers organites cellulaires atteints. Limitée par une double membrane, leur matrix est en général plus claire, mais souvent marquée par la présence des grumeaux irréguliers. Les crêtes, toujours développées dans les mitochondries des mycéliums à croissance normale [3], sont réduites en nombre et en taille (*fig.* 2 et 7), et même semblent disparaître complètement. Dans

les cellules très sénescentes les mitochondries deviennent difficilement reconnaissables avec certitude.

Le noyau. — Les anomalies sont surtout bien visibles au niveau de l'enveloppe nucléaire; les deux membranes qui la forment peuvent s'écarter l'une de l'autre (*fig.* 1, N 2) et souvent se déchirent laissant de larges ouvertures bien visibles notamment après fixation permanganatée, gonflant légèrement le matériel (*fig.* 7). Après fixation osmique le noyau a généralement une forme irrégulière (*fig.* 8) et le nucléole y est moins nettement individualisé que dans les cultures témoins. La figure 4 représente un noyau très altéré : les fragments de son enveloppe paraissent constitués par endroits par plus de deux membranes; il s'agit peut-être d'une décomposition de chaque élément en deux couches élémentaires [« unit-membrane » (1)]; cependant, pour expliquer certaines de ces images, la coalescence avec l'enveloppe d'autres organites cellulaires en dégénérescence ne doit pas être exclue (mitochondrie altérée au contact du noyau en haut, à gauche). Au cours de la sénescence, le noyau, dont la structure devient grossièrement granuleuse finit par perdre son individualité et par disparaître.

Les systèmes membranaires du cytoplasme. — Le réticulum endoplasmique se trouve modifié de façon variable. Dans les cellules encore peu sénescentes, il peut se présenter sous forme de longs profils de double membranes (*fig.* 7) ou au contraire en petites vésicules éparpillées dans l'hyaloplasme (*fig.* 1 et 2). Des termes de passage entre ces deux formes sont assez fréquemment visibles. Ces deux aspects peuvent être considérés comme normaux car ils sont rencontrés tous les deux dans les myceliums des souches témoins. Par contre sont aberrantes les images où les saccules aplatis, formés de membranes lisses, apparaissent en coupes sous forme

EXPLICATION DES FIGURES.

A l'exception de la figure 7, toutes les illustrations correspondent à du matériel fixé par une solution de tétroxyde d'osmium (2 %, pH 7,4, pendant 1 h 30 mn à 0-4°) et imprégné par l'acétate d'uranyle à 1 % pendant 30 mn; inclusion dans l'araldite.

Sens des abréviations : N, noyau; EN, enveloppe nucléaire; nu, nucléole; RE, réticulum endoplasmique; va, vacuole; G, globule probablement de nature lipidique; Mc C, membrane cellulaire; P, pore dans la cloison transversale.

PLANCHE I.

Fig. 1 (G × 44 800) et fig. 2 (G × 46 400), coupes d'hyphes où les modifications dues à la « sénescence » sont nettes quoique encore peu marquées (*cf.* texte).

PLANCHE II.

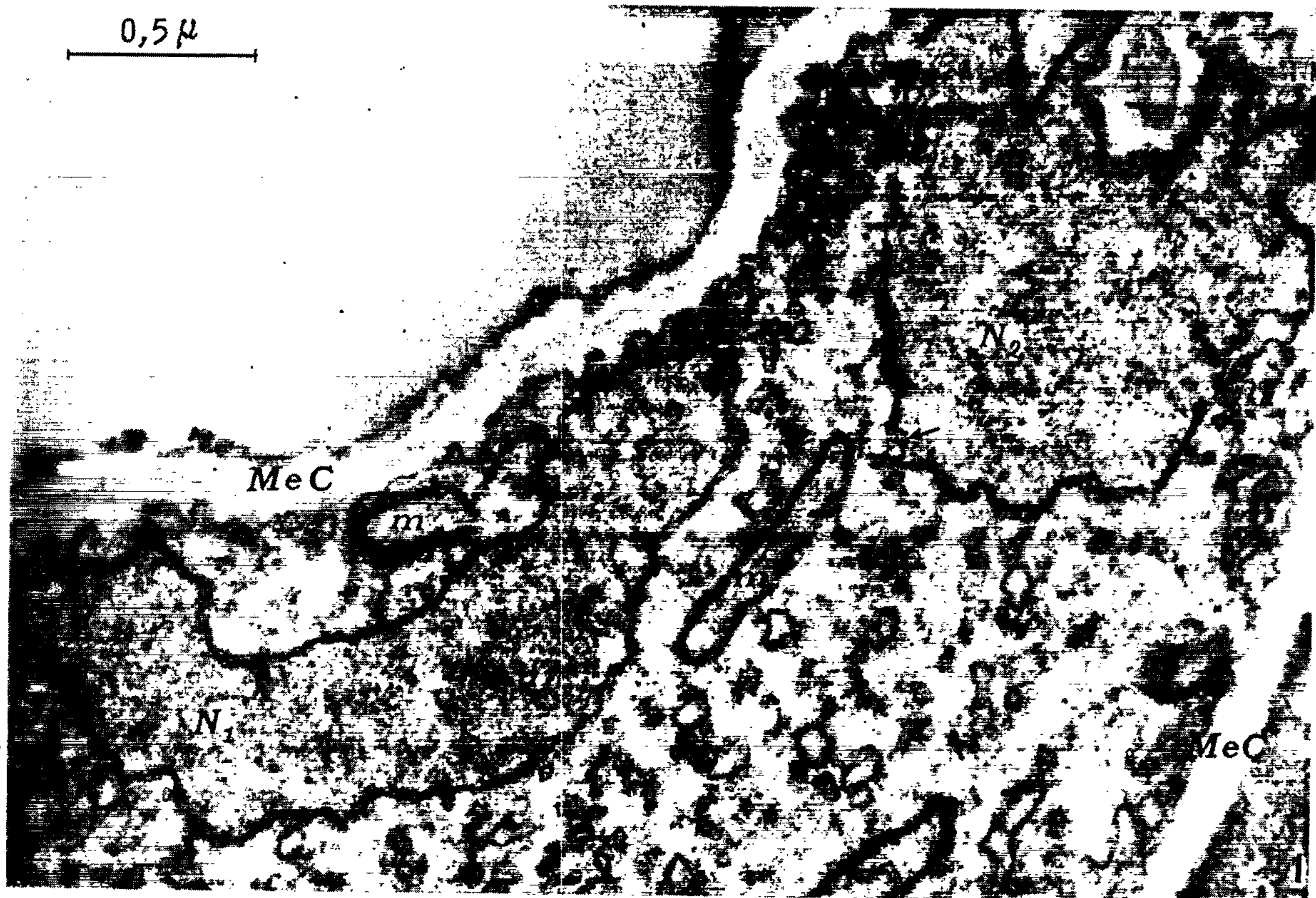
Infrastructure fortement modifiée par les phénomènes de sénescence.

Fig. 3 (G × 48 000), développement anormal du système membranaire du cytoplasme.

Fig. 4 (G × 48 000), noyau à enveloppe discontinue dont les fragments (flèches) semblent se déliter en une série de fines membranes.

Fig. 5 (G × 64 000), paroi transversale et pore entre deux cellules très « sénescentes », la cellule inférieure étant plus altérée que la cellule supérieure.

PLANCHE I.



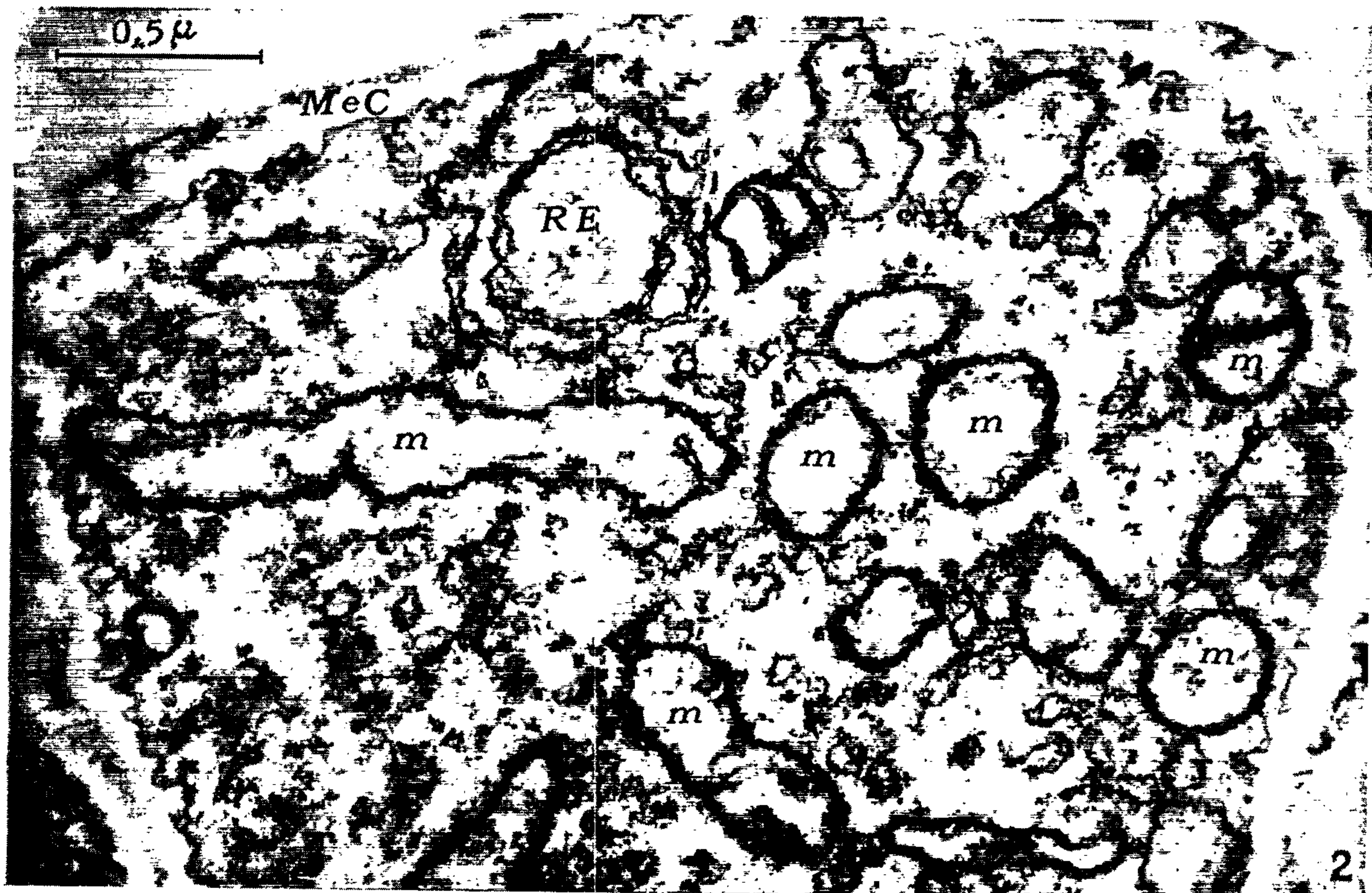
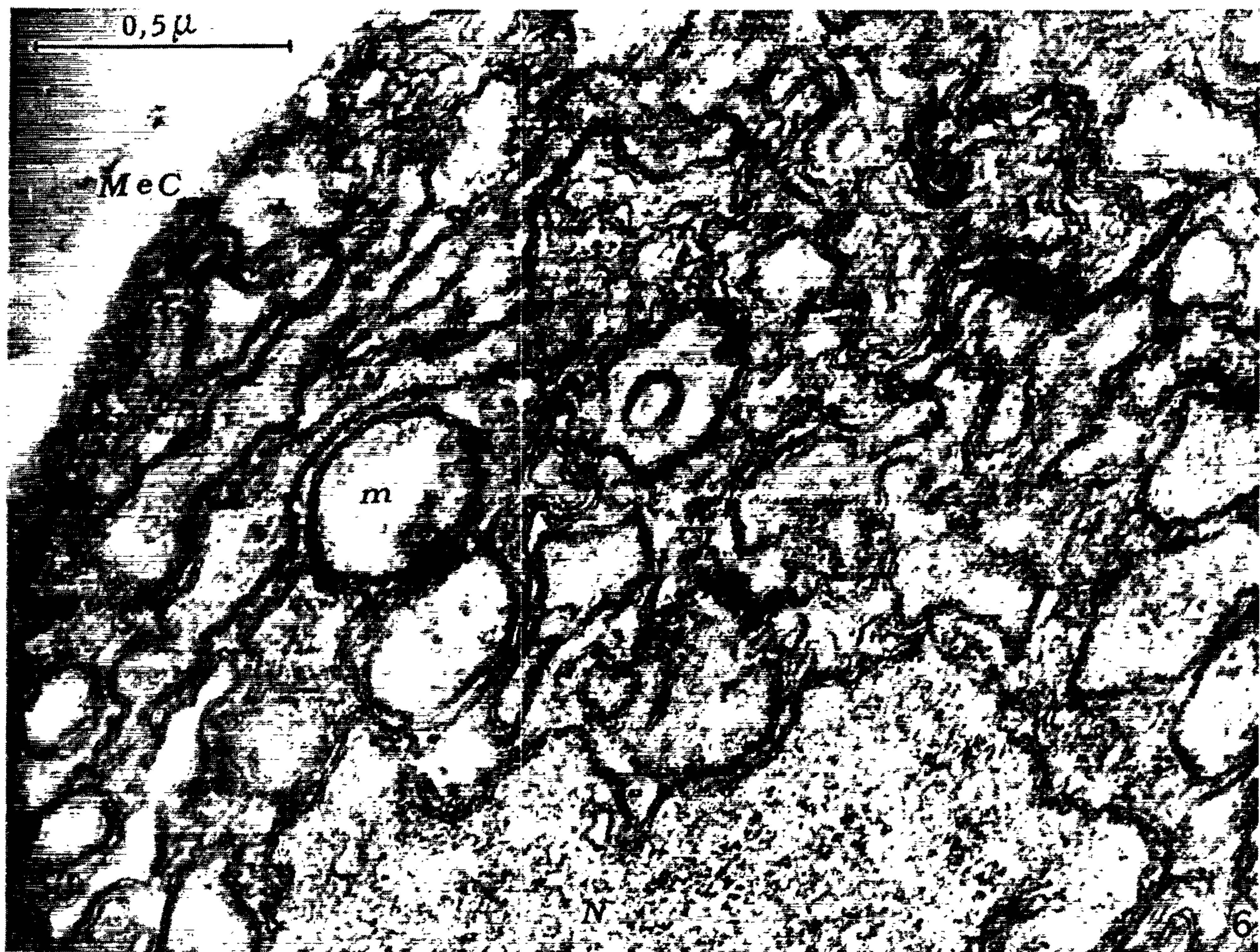


PLANCHE II.








0,5 μ
MeC
m
N
6


1 μ
Va
MeC
m
m
MeC
RE
m
N₁
m
N
7


0,5 μ
va
va
va
va
N
va
va
8

PLANCHE III.

Fig. 6 (G × 64 000). Système membranaire abondant et anarchique dans le cytoplasme d'une hyphe très sénescente.

Fig. 7. (G × 33 000), hyphe fixée au permanganate de potassium (solution à 0,6 %, pH 7,4, 1 h, 0-4°, araldite).

PLANCHE IV.

Fig. 8 (G × 64 000), noyau dont l'enveloppe présente des discontinuités, entouré de cytoplasme fortement vacuolisé; nombreuses particules de ribonucléoprotéine et doubles membranes.

d'anneaux pouvant être disposés en plusieurs cercles concentriques (*fig.* 2 et 7), rappelant par leur disposition le « nebenkern » des cellules animales ([3]).

Dans les cellules à caractère sénescent plus marqué, le système membranaire devient plus important et anarchique. Les dispositions de profils membranaires en rangées plus ou moins concentriques ou s'entassant parallèlement les uns aux autres deviennent très fréquents (*fig.* 3). A ce stade il est souvent impossible de définir avec précision l'origine des images observées. Certaines suggèrent qu'aux membranes enveloppes d'organites en dégénérescence (mitochondries, noyaux) et au réticulum endoplasmique s'ajoute un système membranaire né d'une transformation profonde du cytoplasme de base (*fig.* 6). Dans les cellules très altérées, seuls subsistent des fragments de membranes dans un fond grossièrement granuleux qui tend à devenir de plus en plus clair (*fig.* 5).

Le composant particulaire du cytoplasme. — Après fixation osmique, dans certaines hyphes présentant déjà des anomalies de structure bien marquées (*fig.* 3 et 8), on observe la présence de très nombreuses particules denses, d'environ 20 mμ de diamètre, remplissant parfois tous les espaces laissés libre par les différents organites cellulaires (*fig.* 3). Par leur taille et leur densité aux électrons (contraste accru par post-fixation à l'acétate d'uranyle), ces particules rappellent celles trouvées soit libres, soit en relation avec les membranes du réticulum endoplasmique dans les souches à croissance normale et que nous avons interprétées comme étant des ribosomes ([3]). Dans les cellules en voie de sénescence on n'observe pas de relations entre elles et le système membranaire décrit plus haut et l'importance qu'elles ont dans les cellules bien différenciées n'atteint jamais un tel degré dans cellules comparables des cultures témoins. Non conservées par la fixation au permanganate de potassium, il s'agit sans doute là de particules de ribonucléoprotéines.

Conclusions. — Les observations qui viennent d'être relatées montrent que le phénomène de « sénescence » observé dans les souches du *Podospora anserina* est accompagné de profondes modifications de l'infrastructure cellulaire : il ne s'agit pas simplement d'un arrêt de croissance par vieillissement et différenciation, mais d'une véritable autolyse du cytoplasme

traduisant un profond changement du métabolisme. Les anomalies infrastructurales des mitochondries et du système membranaire décrites ici ne sont pas spécifiques du phénomène étudié. Des anomalies structurales du même ordre ont été observées notamment dans certainse cellules tumorales ou infectées par des virus, ou encore ayant subi des traitements troublant profondément leur métabolisme [(5), (6), (7), (8)]. Parmi les hypothèses proposées pour expliquer le déterminisme de la « sénescence » des souches du *Podospora anserina*, l'existence d'un virus a été envisagée (2). Nos observations actuelles ne nous permettent pas de répondre à une telle question; les recherches seront poursuivies en variant les conditions de culture et en procédant à l'infection de souches saines par des mycéliums sénescents.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) G. RIZET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 838 et 1106; 244, 1957, p. 663.
(2) D. MARCOU, *Ann. Sc. Nat.*, 12e série, 2, 1961, p. 653-764.
(3) C. DELAY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3737.
(4) J. D. ROBERTSON, *IVe Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 2, 1958, p. 160-173.
(5) F. HAGUENEAU, *Intern. Rev. Cytol.*, 7, 1958, p. 425-483.
(6) CH. ROUILLER, *Intern. Rev. Cytol.*, 9, 1960, p. 227-292.
(7) H. M. ROSE et C. MORGAN, *Ann. Rew. Microbiol.*, 14, 1960, p. 217-240.
(8) J. C. SALOMON, *J. Ultrastructure Res.*, 7, 1962, p. 293-307.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise*).

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *La notion de « secteur » et la végétation ouest-africaine.* Note (*) de M. **Guy Roberty**, présentée par M. Raoul Combes.

Alphonse de Candolle ([1]) semble avoir été le premier auteur pour qui les relations de la plante et du milieu relèvent d'une loi générale. Cette hypothèse conduit à la notion de « série de végétation ». Dans une Note précédente ([2]), j'ai exposé comment pouvaient être vérifiées les appartenances des plantes ouest-africaines à telle ou telle série, qualifiée chacune par un indice théorique de climat et de sol. Dans mon expérience ouest-africaine, l'étude géographiquement systématique d'une plante phanérogame, espèce en général au sens large du mot, a toujours fait apparaître : 1° un berceau caractérisé par une variation morphologique maximale ([3]); 2° autour de lui, des aires successives de spécialisations, diversifiées en fonction du milieu, d'autant plus poussées qu'elles sont plus lointaines, continues si la plante en cause est juvénile et donc en voie d'expansion, discontinues si elle est archaïque ([4]).

C'est là une traduction dans l'espace de la loi générale de l'évolution biologique, telle qu'elle a été découverte par les paléontologistes, c'est-à-dire dans le temps. Toutefois, si le temps est par définition homogène, il en va autrement pour l'espace constitué concrètement par la surface de la Terre. Préalablement à toute analyse corrélative des migrations géographiques et variations morphologiques, il faut donc découper le territoire étudié en sous-territoires conjecturalement homogènes : en « secteurs » géographiquement délimités et biogéographiquement définis. Dans chaque secteur il doit être possible de reconnaître : 1° un équilibre stable, nommé climax, de la végétation en fonction de la nature des sols, de leur pente, de leur altitude et de leur exposition; 2° un cycle constant de dégradation-regradation, sous et après action de l'Homme, des éléments constitutifs de cet équilibre ([5]).

J'ai admis qu'il existe 54 secteurs, dont neuf littoraux, entre le 16e parallèle Nord, le méridien de Greenwich et l'océan Atlantique. Les secteurs non littoraux peuvent être, classiquement, regroupés en domaines, régions et zones. Les deux unités supérieures sont, à la fois, territoriales, climatologiques et phytogéographiques. C'est à l'échelle du domaine que l'action du sol commence à intervenir dans la définition des unités de végétation. Les sept climats utilisés dans la définition numérique de mes séries ouest-africaines de végétation ([2]) correspondent chacun à un domaine dont ils prennent le nom : saharien (ou sahélo-saharien), sahélo-soudanien, soudanien, soudano-guinéen, guinéen, subéquatorial (ou forestier).

Dans ces bandes latitudinales admises par tous est-il nécessaire ou même simplement utile d'établir des frontières longitudinales ? Ce fut vers la fin de sa vie l'opinion d'Auguste Chevalier ([6]). Quant au domaine guinéen,

une telle frontière est évidente : elle isole ce domaine, à l'Ouest, par une ligne de sommets non négligeables (850 à 1500 m) rejoignant le mont Loura au mont Loma. Vers l'Est le climat guinéen pratiquement n'existe plus et j'ai dû lui substituer deux groupes latitudinaux de secteurs. Le plus septentrional de ces groupes est caractérisé par une végétation dont les éléments, soudaniens, soudano-guinéens et guinéens, sont généralement disposés « en mosaïque ». Le plus méridional comprend des éléments soudano-guinéens, guinéens et subéquatoriaux, en disposition caractéristiquement digitée : les classiques « savanes à galeries forestières ». Quant au reste du territoire considéré, les lignes principales du relief sont devenues pratiquement imperceptibles : ainsi entre les bassins supérieurs du Niger et de la Volta. Or pour qui va d'un bassin à l'autre sans que le relief le lui indique, de Sikasso à Bobo-Dioulasso par exemple, est en revanche très sensible un changement total de la végétation. Vers Sikasso, les collines portent caractéristiquement une futaie de *Berlinia* (*Isoberlinia*) *doka*, les plateaux une forêt-parc à *Pterocarpus erinaceus* et dans les marais domine, exclusif parfois, l'*Hyparrhenia rufa*. Sous le même climat, en pays voltaïque, les collines portent une pauvre savane-garenne à *Trichilia emetica*, les plateaux une forêt-savane où domine l'*Anogeissus leiocarpus*, enfin la graminée caractéristique des hautes prairies palustres est l'*Arundinella* (*Loudetia*) *arundinacea*.

Admises ces frontières selon des aigueverses arasées, reste à définir les unités qu'elles délimitent. J'ai tenté de le faire en utilisant : d'une part, les indices climat/sol [2] des relevés de végétation effectués tant par d'autres [7] que par moi-même; d'autre part, mes notes de route. Une fois délimités les ensembles de relevés et notes effectués dans un même secteur, j'y ai donc recherché des sous-ensembles, climax ou paysages fondamentaux, centrés sur un indice qui soit : d'une part mathématiquement à peu près moyen, d'autre part applicable à un relevé théorique où ne figurent que les plantes présumées caractéristiques du sous-ensemble considéré.

Voici deux exemples des résultats obtenus : l'un constituant une séquence orientée du Nord au Sud, l'autre une séquence orientée d'Ouest en Est. Dans l'un et l'autre cas j'indique successivement : l'indice théorique du climat domanial; la variation de ce climat (— 3 saharien à + 3 subéquatorial)/celle de la texture physique du sol (+ 1 compacte à — 1 friable), d'après les indices théoriques obtenus pour leurs paysages fondamentaux.

Du Nord au Sud mon exemple porte sur les secteurs paralittoraux approximativement alignés sur le 16e méridien Ouest :

Cayor	—2	—1,90 à —1,30 / ±0,00 à —0,60
Wolof	—1	—1,50 à —0,70 / +0,30 à —0,70
Rip	0	—0,90 à +0,30 / ±0,00 à —0,40
Fouladou	+1	+0,10 à +0,60 / +0,60 à —0,30
Balante-Baga	+2	+0,50 à +1,80 / —0,05 à —0,30

Le Cayor est un secteur sahélo-soudanien, étendu sur un comblement relativement récent des marais et lagunes qui reliaient le cours inférieur du Bounoun (ou Ferlo, fleuve fossile) à celui du Sénégal. Le Wolof, secteur soudano-sahélien, se situe immédiatement à l'Est de la presqu'île du cap Vert; il comporte des dunes jadis littorales et un massif gréseux, celui de Bandia, tombant en abrupt sur l'océan au cap Rouge et au cap de Naze. Le Rip, secteur soudanien, occupe un ancien golfe comblé par les alluvions grossières du Sine et du Saloum, fleuves maintenant subfossiles. Le Fouladou, secteur soudano-guinéen, se termine sur l'océan par l'abrupt du cap Sainte-Marie, près de Bathurst; il s'étend sur une avancée du socle continental, au long et au Sud de la Gambie. Enfin le Balante-Baga, secteur guinéen, s'étend de la Casamance au Rio Nunez, en amont des estuaires actuels des « rivières du Sud », sur des sols alluviaux relativement récents. Les indices de climat rendent correctement compte de leur variation du Nord au Sud. Quant aux indices de sol je crois pouvoir estimer qu'ils mettent clairement en valeur le caractère eu-continental des secteurs Wolof et du Fouladou, comme le caractère alluvial des trois autres secteurs.

De l'Ouest vers l'Est mon exemple porte sur les secteurs sahélo-soudaniens, approximativement alignés entre les 15e et 16e parallèles Nord :

Cayor	—2	—1,90 à —1,30 / ±0,00 à —0,60
Sénégal	—2	—2,00 à —1,40 / +0,40 à —0,60
Kolimbine	—2	—1,90 à —1,20 / +0,20 à —0,40
Bakhounou	—2	—1,90 à —1,10 / +0,40 à —0,60
Attara	—2	—2,20 à —1,30 / +0,80 à —0,60
Mandoro	—2	—1,90 à —1,10 / +0,20 à —0,80

Pour faibles qu'elles puissent paraître les différences ainsi constatées n'en sont pas moins significatives. J'ai déjà signalé ([8]) que l'humidité hivernale créée par l'arrivée des crues donnait un climat pseudo-méditerranéen, donc ici plus élevé en indice maximal, à la vallée du Sénégal en aval de Bakel comme à la « zone lacustre » du moyen Niger, mon secteur de l'Attara. Quant aux sols : dans l'Attara seulement l'extrême largeur de la plaine et la puissance des crues permettent le dépôt, lointain mais local, d'argiles que le climat transforme en « reg » compact (+ 0,80); dans le Mandoro seulement existent des dunes encore vives ou presque (— 0,80), alimentées par le vent du Nord-Est et qui viennent buter à l'Ouest contre le massif, soudano-sahélien, de Bandiagara. En revanche, au Sud-Est du massif, sahélo-saharien, de l'Assaba, les plaines de la Kolimbine, coupées de dunes arasées, de tables érodées et de marais ensablés présentent un minimum de variation (+ 0,20 à — 0,40) quant à la texture caractéristique des sols.

(*) Séance du 20 mai 1963.
([1]) A. DE CANDOLLE, *Géographie botanique raisonnée*, Paris, 1855.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 494.

(3) *Cf.* N. Vavilov, *Geographische Genzentren unserer Kulturpflanzen* (*Congrès international de Botanique*, 5, S 1, Cambridge, 1928).

(4) *Cf.* J. C. Willis, *Age and area*, Cambridge, 1922.

(5) G. Roberty, H. Gaussen et J. Trochain, *Carte de la végétation de l'Afrique Occidentale Française* à l'échelle de 1/200 000, 1-1, Thiès, Paris, 1950 (notice marginale).

(6) In *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 80, 1933, p. 4-26.

(7) J. Trochain in *Mém. I. F. A. N.*, 2, 1940 pour le Sénégal et, pour la Guinée, R. Schnell in *Mém. I. F. A. N.*, 22; 1952.

(8) In *Veröff. Geobot. Institut Rübel in Zürich*, 22, 1946.

ZOOLOGIE. — *Présence du sous-ordre des* Ingolfiellidea *Reibisch* (Crustacea Amphipoda) *dans les eaux souterraines continentales de France.* Note de Mme **Nicole Coineau**, présentée par M. Louis Fage.

La découverte, dans les eaux souterraines continentales de France, du sous-ordre des *Ingolfiellidea* Reibisch pose d'intéressants problèmes de biogéographie.

Les deux premiers représentants du sous-ordre des *Ingolfiellidea* Reibisch Amphipodes très primitifs, ne comprenant qu'une famille et un seul genre, furent décrits en 1903 par Hansen. L'un d'eux, *Ingolfiella abyssi*, vit à plus de 3 000 m de profondeur, dans le détroit de Davis; le second, *I. littoralis*, provient de la zone des coraux littoraux du golfe de Siam, par 2 m de profondeur. Spooner (1960) ([1]) décrit une troisième espèce marine, *I. britannica*, récoltée à la drague sur des fonds de débris coquilliers, par 45 m de profondeur dans la Manche.

A côté de ces espèces marines, abyssales ou littorales, *I. Ruffoi* Siewing, 1958, habite les eaux interstitielles littorales de la côte sud du Pérou, tandis que *I. chilensis* Noodt, 1959 vit dans les eaux souterraines côtières de la barre sableuse qui s'étend au niveau de l'embouchure du cours d'eau Quebrada, non loin de San Antonio, au Chili. Ces deux dernières espèces sont donc euryhalines.

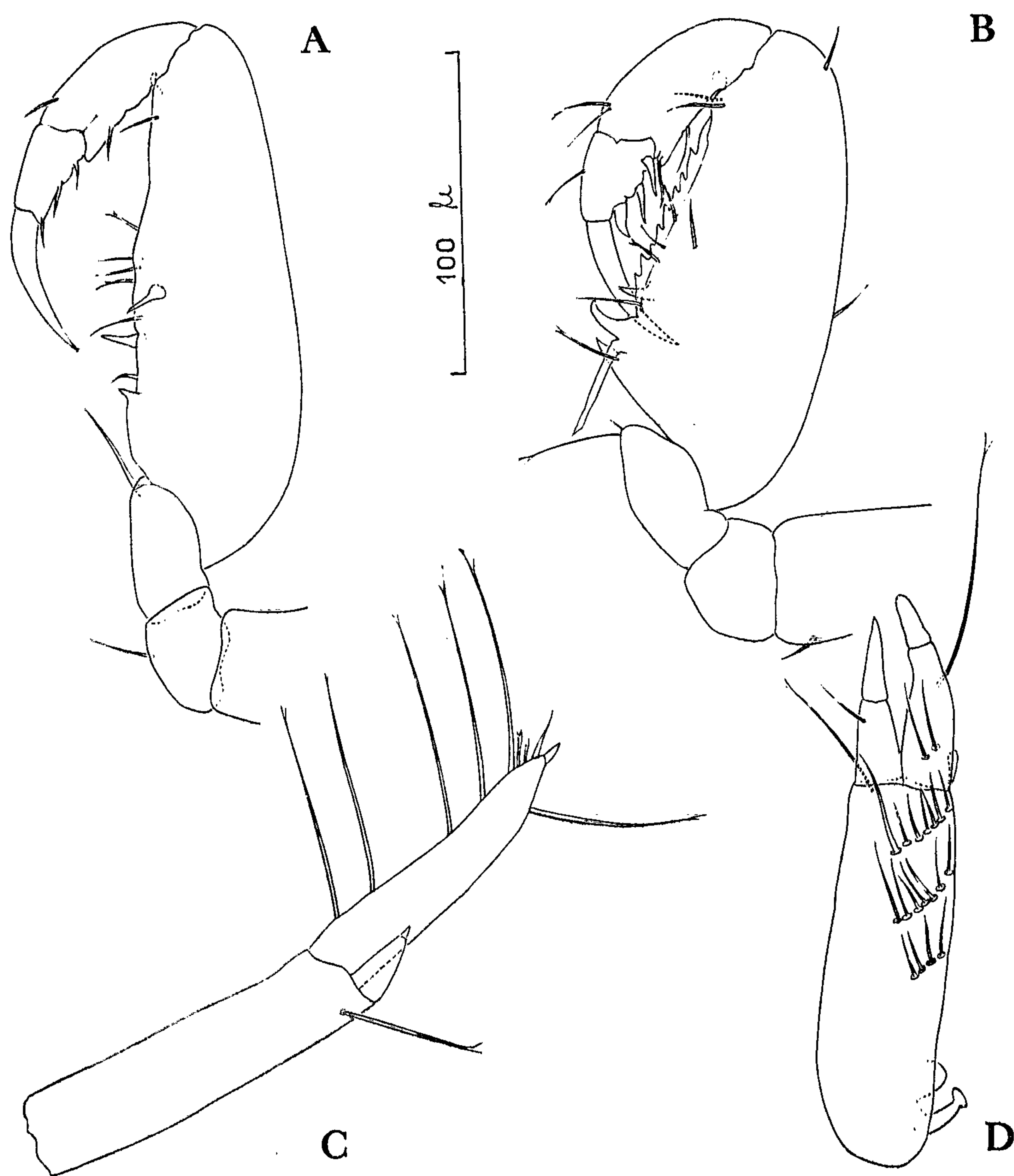
Enfin, le genre *Ingolfiella* fréquente aussi les eaux souterraines continentales. Ainsi, *I. acherontis* Karaman est la première espèce décrite d'eau douce (puits du parc de Skopje) en 1933. T. Petkovski trouve ensuite *I. petkovskii* Karaman dans les eaux interstitielles du Vardar. *I. macedonica* Karaman, 1959 ([2]) provient des eaux phréatiques de la rivière Pcinja en Macédoine. *I. leleupi* Ruffo, 1951 peuple les eaux de deux grottes du Congo belge, et les eaux souterraines obtenues par forage dans les dolomites du Nord de la Rhodésie.

La prospection systématique des eaux phréatiques profondes des Pyrénées-Orientales a permis la récolte de quelques *Ingolfiella*, toujours en petit nombre (1 exemplaire le 10 mars 1963, 2 le 12 mars 1963 et 3 le 12 avril 1963) qui se sont révélés appartenir à une nouvelle espèce : *I. catalanensis* n. sp.

Diagnose préliminaire. — Animal grêle, 1,8 mm de longueur, blanc, aveugle, avec le premier segment thoracique très court. AI égales au 1/5 du corps; flagelle accessoire triarticulé, mais très court. Carpe des gnathopodes I et II présentant un processus épineux dans la partie inférieure du bord palmaire qui offre en plus deux fortes épines et sept soies au gnathopode I et une lamelle découpée en dents de scie (huit dents), deux épines et six soies, et un organe allongé terminé en biseau au gnathopode II. Comme tous les autres appendices, les péréiopodes, aux griffes bifides, sont grêles, P 5 étant le plus court; branchies à la base de P 3, P 4 et P 5. Uropodes I élancés, à pédoncule aussi long que la rame interne ornée de cinq à six soies bifides à leur extrémité; branche externe très

courte, glabre. Uropodes II : pédoncule court offrant trois rangées de soies internes, une excroissance côté externe, basale, terminée en massue, ainsi qu'une épaisse soie distale lancéolée; la branche externe porte une très longue soie bifide.

I. catalanensis n. sp. se rapproche des formes yougoslaves dont il diffère surtout par les gnathopodes II.



Ingolfiella catalanensis n. sp. :
A, gnathopode I; B, gnathopode II; C, uropode I; D, uropode II.

La présence du genre *Ingolfiella* dans les eaux phréatiques des Pyrénées-Orientales, à 7 km de la Méditerranée, est un document intéressant du point de vue biogéographique et montre l'ancienneté du peuplement des eaux souterraines. L'étrange répartition des *Ingolfiella*, si discontinue, dans

des milieux si différents, semble faire des rares représentants de ce groupe archaïque, les rescapés, voire même de véritables « fossiles vivants » (*I. leleupi* en particulier) d'une lignée qui a dû avoir tout d'abord une vaste répartition devenue maintenant résiduelle. En effet, selon Ruffo ([3]), ces Crustacés primitifs, sténothermes, auraient fui leur habitat marin, caractérisé alors par sa température à peu près constante, et se seraient retranchés pour survivre jusqu'à nos jours en colonies restreintes vers les abysses, ou vers les eaux souterraines, par suite de changements survenus dans les conditions climatiques. Les espèces littorales des mers tropicales et subtropicales trouvent probablement des conditions de vie proches de celles de leur habitat primitif. Toujours selon Ruffo, la localisation de *I. leleupi* et des espèces yougoslaves, dans deux régions d'émersion fort anciennes, permet de voir en ces Crustacés des reliques de colonies dulçaquicoles, et les *Ingolfiellidæ* seraient parmi les troglobies les plus anciens. Il semble bien que les divers biotopes où l'on trouve les *Ingolfiella* soient autant de jalons dans l'histoire de cette lignée marine devenue souterraine et même cavernicole ([4]). Les recherches dans le domaine des eaux souterraines permettront sans doute de découvrir le genre *Ingolfiella* en d'autres régions. C'est d'ailleurs dans la continuité de ce milieu souterrain que Delamare et Spooner voient une explication possible quant à la répartition de ces Amphipodes.

([1]) G. M. Spooner, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 39, 1960, p. 319-329.
([2]) S. L. Karaman, *Bioloski Glasnik*, 12, 1959, p. 63-80.
([3]) S. Ruffo, *Rev. Zool. Bot. Afr.*, 44, 1951, p. 189-209.
([4]) C. Delamare-Deboutteville, suppl. n° 9 à *Vie et Milieu*, 1960, p. 253-254, 609-610 et 634.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.*)

CYTOLOGIE. — *Aspects du cycle sécrétoire des photocytes chez le Téléostéen* Maurolicus Mülleri (*Gmelin*). Note (*) de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'alignement des stades sécrétoires le long de l'axe structural des photophores chez *M. mülleri* permet de préciser les aspects ultrastructuraux successifs du chondriome et de l'ergastoplasme au cours de la formation des grains de sécrétion.

Les photophores du Téléostéen *M. mülleri* comportent, outre des structures hautement spécialisées dans leur rôle dioptrique, deux tissus glandulaires distincts responsables de l'élaboration des produits rentrant en jeu lors de la réaction bioluminescuse. Les cellules de type A (qui, seules, font l'objet de la présente Note) sont groupées dans une vaste enceinte délimitée par le réflecteur et la calotte de cellules B. Or, il se trouve que les différentes étapes du cycle sécrétoire des cellules A, conduisant à la formation de grains de sécrétion glycoprotidiques, sont régulièrement étagées le long de l'axe structural du photophore (*fig.*). Cette stratification privilégiée nous avait déjà permis [(1), (2)] de préciser une évolution des caractères histochimiques de l'ergastoplasme et du produit de sécrétion des cellules A. L'examen au microscope électronique des organites cellulaires révèle des aspects variant progressivement selon l'emplacement des cellules dans le photophore :

1. Le cytoplasme des cellules situées le plus profondément dans le photophore (stade I) est caractérisé par une extraordinaire densité en ribosomes libres ou répartis autour de vésicules bordées d'une membrane simple. Ces premières et très petites vésicules ergastoplasmiques contiennent

EXPLICATION DES PLANCHES.

Toutes les micrographies, sauf la figure 2, planche II, proviennent de coupes de matériel fixé au liquide de Palade et inclus à l'araldite; le contraste est assuré par une coloration à l'uranium suivie d'une coloration au plomb (Karnovski).

Planche I.

Rapports des flaques de sécrétion avec le chondriome (G × 56 000).

Fig. 1. — Déformation d'un chondriosome au contact de flaques de sécrétion (stade I).

Fig. 2. — Remarquer, au niveau de l'étranglement médian du chondriosome, le contact direct du produit S avec la membrane mitochondriale externe.

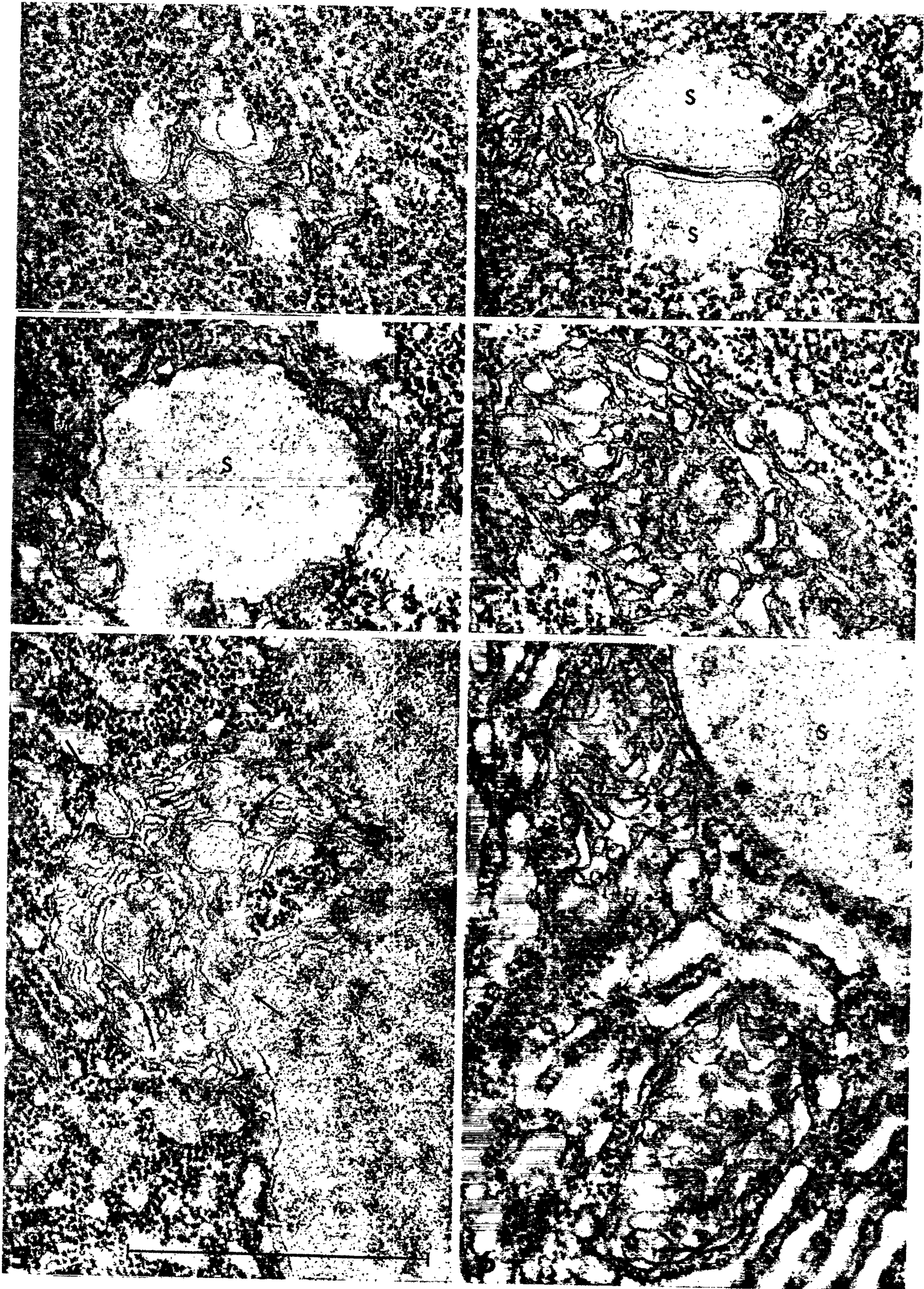
Fig. 3. — Chondriosome étiré autour d'une flaque de sécrétion S de volume plus important (stade II).

Fig. 4. — Structure complexe (→) des crêtes et de la matrice mitochondriale.

Fig. 5. — Au contact d'un grain de sécrétion S, un chondriosome semble assurer le transit (→) du produit élaboré par l'ergastoplasme vers le grain de sécrétion S.

Fig. 6. — Stade III : les chondriosomes se détachent des grains de sécrétion; remarquer, par rapport aux figures précédentes, la dimension des crêtes mitochondriales et des citernes ergastoplasmiques.

PLANCHE I.



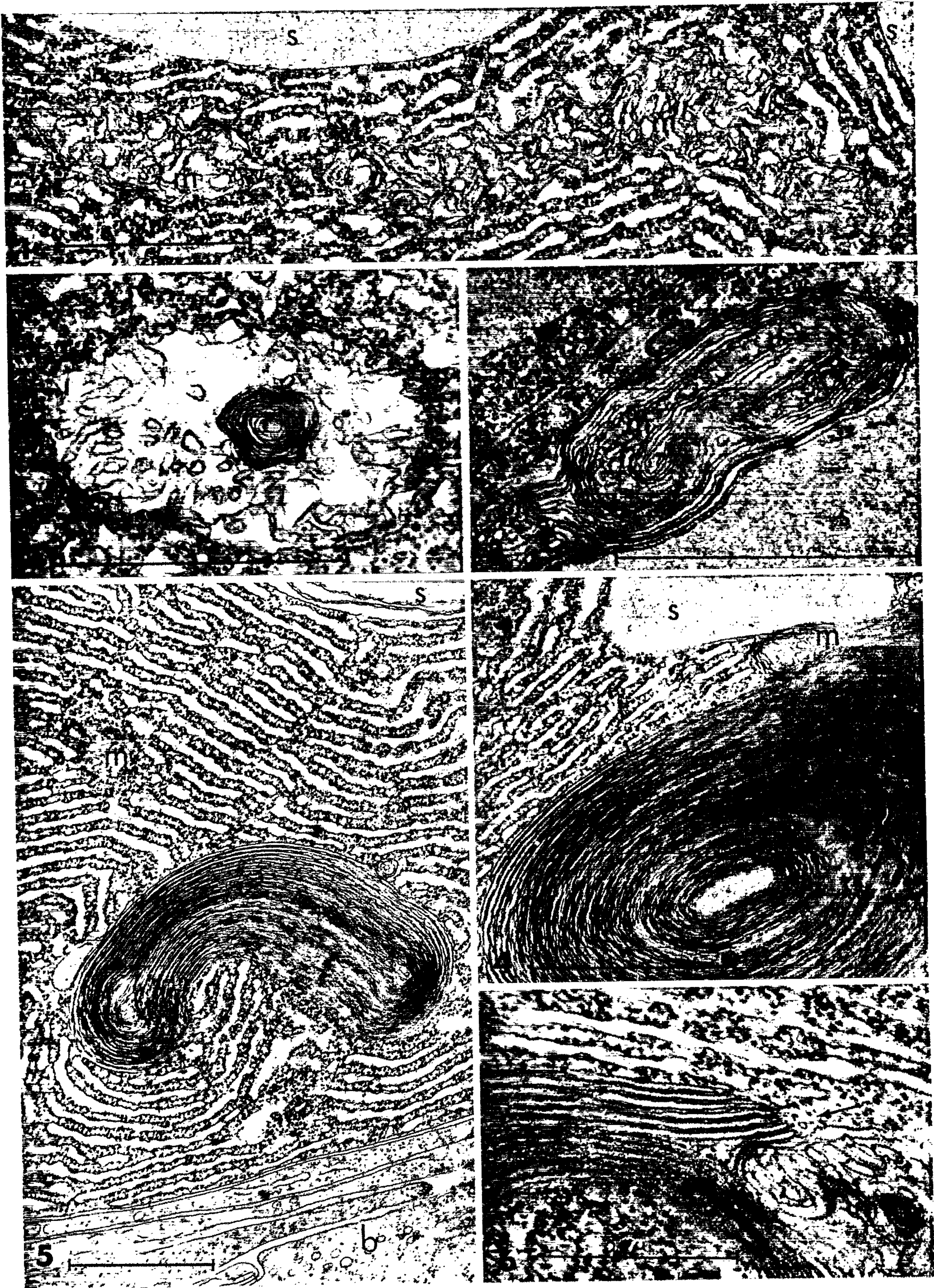

s
s
m
s
m
s
m
5
b

PLANCHE II.

Évolution finale du chondriome.

Fig. 1. — Stade IV : chondrioconte *m* allongé parallèlement aux lames ergastoplasmiques, et sans relations maintenant avec les grains de sécrétion S (G × 36 000).

Fig. 2. — Figure pseudo-myélinique dans un chondriosome (G × 56 000). Fixation à la glutaraldéhyde et au Millonig.

Fig. 3. — Développement des aspects pseudo-myéliniques; des structures mitochondriales peuvent être reconnues en *m* (G × 56 000).

Fig. 4 et 5. — Disposition régulière des doubles lames lisses des figures pseudo-myéliniques, dans des photocytes A situés au contact des cellules glandulaires B (*b*). Fig. 4 (G × 38 000); Fig. 5 (G × 27 000).

Fig. 6. — Au contact d'un chondriosome *m*, une double lame ergastoplasmique se divise (→) en une série de doubles lames agranulaires (G × 80 000).

un produit dont la densité aux électrons et la structure fine (tubules de 100 Å environ de diamètre, irrégulièrement disposés) sont déjà ceux des grains de sécrétion. Les chondriosomes, épars dans le cytoplasme, sont de petite taille (environ 1 μ). Leurs crêtes, nombreuses, présentent très souvent une dilatation terminale. Leur matrice ainsi que leurs espaces intercristæ sont souvent garnis de structures granulaires à centre clair, de dimensions variables (*pl.* I, *fig.* 4).

Le fait remarquable est que la majorité des chondriosomes présentent, à ce stade, des dépressions plus ou moins profondes en forme d'urne, où sont logées des flaques de produit de sécrétion d'un volume beaucoup plus important que celui des vésicules ergastoplasmiques (*pl.* I, *fig.* 1 et 2).

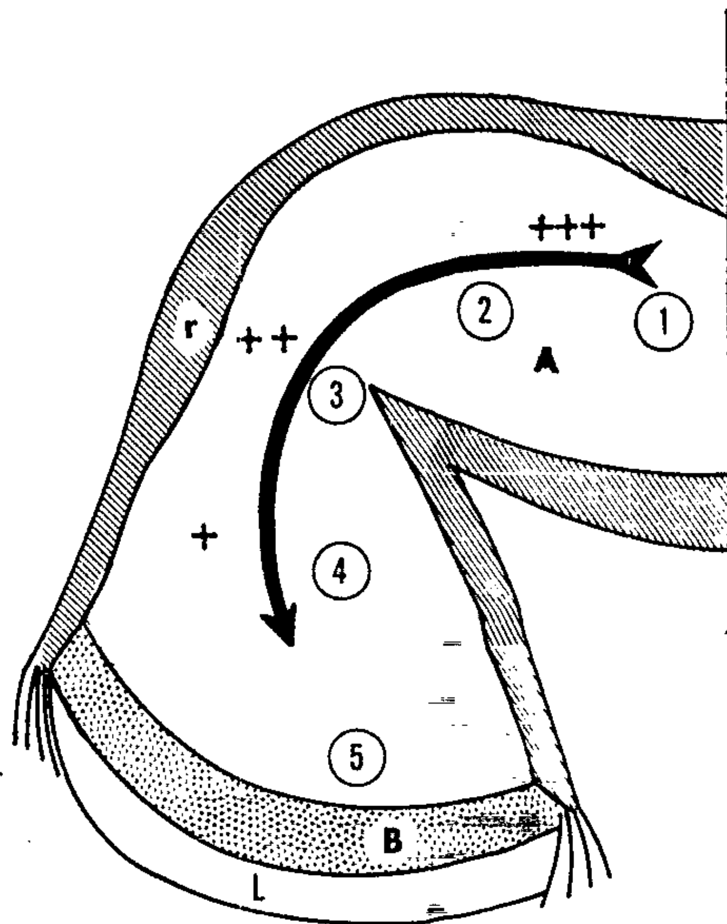


Schéma d'un photophore ventral de *Maurolicus*.

A, photocytes de type A, la flèche indique le sens de leur différenciation; +, + +, + + +, intensité des réactions histochimiques des glucides, protides et aldéhydes libres au niveau de leurs grains de sécrétion; 1 à 5, localisation des étapes analysées dans le texte. B, calotte de cellules glandulaires du deuxième type; L, lentille; R, réflecteur à paillettes de guanine orientées.

Ces flaques sont en contact avec la membrane mitochondriale externe, sans interposition d'une autre structure membranaire. Un seul chondriosome peut enserrer, par le jeu de ses dépressions et de ses courbures, plusieurs flaques de sécrétion et parfois en entourer certaines complètement. Dans les cellules à ce stade, seules quelques rares mitochondries ne contractent pas ces relations étroites avec le produit de sécrétion; elles présentent un aspect « banal », leur contour est régulier.

2. Dans les cellules voisines (stade II) les flaques de sécrétion augmentent de volume par adjonction du produit élaboré dans des citernes ergastoplasmiques voisines. De ce fait, les chondriosomes, toujours appliqués autour des flaques, sont considérablement étirés; ils doivent affecter dans l'espace une forme en écaille (*pl.* I, *fig.* 3). Lorsqu'un grain de sécrétion atteint un volume trop important pour être serti entièrement par un chondriosome, celui-ci retrouve une structure plus massive mais reste encore accolé au grain par une de ses faces. La face opposée présente encore des dépressions où s'accolent des flaques de sécrétion qui, semble-t-il, peuvent migrer à travers le chondriosome pour rejoindre le grain sous-jacent (*pl.* I, *fig.* 5).

3. Les chondriosomes se séparent à ce stade des grains de sécrétion (*pl.* I, *fig.* 6) et sont situés au contact seulement avec l'ergastoplasme. Le diamètre des crêtes mitochondriales est plus que doublé par rapport à celui des chondriosomes accolés aux flaques de sécrétion. L'ergastoplasme est formé de citernes ovoïdes, de taille sensiblement uniforme et beaucoup plus grande qu'aux stades précédents. Les grains de sécrétion sont maintenant limités par une membrane simple. C'est au voisinage des grains les plus volumineux que sont développées des formations golgiennes dont les vésicules contiennent un produit différent des grains par sa densité aux électrons.

4. A ce stade, c'est-à-dire après la courbure du photophore, l'ergastoplasme prend un aspect délaminé par coalescence de ses citernes. Les chondriocontes, allongés parallèlement aux lames ergastoplasmiques atteignent plusieurs microns de long (*pl.* II, *fig.* 1).

Chez certains d'entre eux, des figures pseudo-myéliniques se forment dans la matrice (*pl.* II, *fig.* 2), parfois par un accolement des crêtes dans un mouvement tourbillonnaire. De telles formations de lames lisses et parallèles, très fréquentes dans certains photophores, ne sont pourtant pas l'apanage du seul chondriome; certaines proviennent de la division de lames ergastoplasmiques (*pl.* II, *fig.* 6), certaines se forment à partir de la membrane entourant les grains de sécrétion.

5. Dans les cellules situées au contact du tissu B les lames ergastoplasmiques sont disposées concentriquement au noyau et aux plus gros grains de sécrétion. Les figures pseudo-myéliniques libres dans l'ergastoplasme ou déformées par les grains prennent parfois un développement

considérable. Des chondriosomes ne présentant pas ces modifications profondes sont cependant plus petits, plus clairs et moins riches en crêtes qu'au stade précédent.

La coexistence dans une même cellule de deux types de chondriosomes dont nous avons déjà rencontré un exemple au stade I, pose le problème de « lignées » de chondriome à spécialisations physiologiques différentes, problème qui ne pourra se résoudre qu'avec l'apport de faits relatifs à la cinétique des phénomènes sécrétoires dans les photocytes. Quoi qu'il en soit, l'évolution progressive du chondriome et de l'ergastoplasme le long de l'axe structural du photophore traduit, dans son ensemble, une large portion du cycle sécrétoire, dont les derniers stades correspondent peut-être à l'utilisation *in situ* du produit de sécrétion lors de la réaction lumineuse.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) J.-M. Bassot, *Arch. Anat. micr.*, 49, nº 1, 1960, p. 23-71.

(2) J.-M. Bassot, *Ann. Histochimie*, 5, 1960, p. 19-29.

(*Institut Océanographique*, 195, *rue Saint-Jacques*, *Paris*, 5e.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Colonisation de gonades surnuméraires par les cellules germinales primordiales, dans l'embryon induit après greffe de la lèvre dorsale du blastopore, chez le Triton* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de M. **Alfred Capuron**, présentée par M. Robert Courrier.

Lorsque dans un système germinal d'Urodèle on provoque la formation de crêtes génitales surnuméraires par l'induction d'un embryon secondaire, le lot initial des cellules génitales primordiales se répartit entre les deux embryons.

L'origine extra-gonadale des gonies primordiales est établie chez les Vertébrés. Chez les Amphibiens Urodèles, selon Nieuwkoop ([1]), elles se situent initialement dans le mésoderme ventro-latéral de la gastrula, territoire présomptif des lames latérales. A l'exception des Oiseaux ([2]) et singulièrement pour les Amphibiens, les voies et les modes de leur migration vers les crêtes génitales sont mal connues.

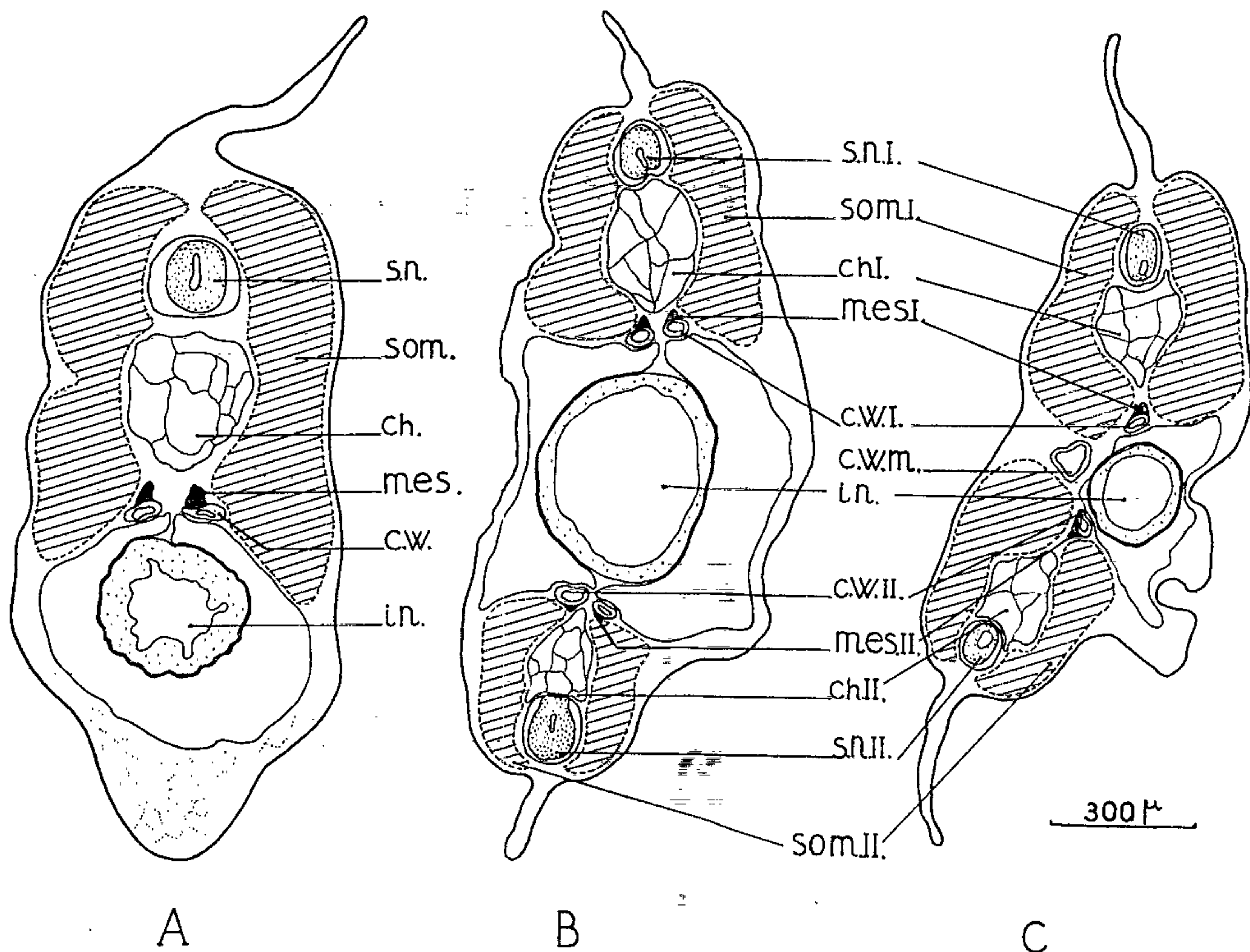
Dans le but d'aborder expérimentalement ce problème, nous avons mis en œuvre une méthode qui provoque la formation de crêtes génitales surnuméraires dans un système germinal. Dans un embryon normal, on assiste au développement d'une paire de crêtes génitales situées au toit de la cavité abdominale et localisées de part et d'autre de la racine du mésentère dorsal. Lorsque par greffe de la lèvre dorsale du blastopore, on provoque dans un hôte la formation d'un embryon induit, on peut penser que chacune des structures axiales qui s'édifieront comportera un appareil urogénital. Ainsi le germe double formé de l'embryon primaire (I) et de l'embryon induit (II) doit développer dans les meilleurs cas les organes suivants :

Embryon primaire (I).	Embryon secondaire (II).
2 mésonéphros	2 mésonéphros
2 canaux de Wolff	2 canaux de Wolff
2 canaux de Müller	2 canaux de Müller
2 gonades	2 gonades

Il reste à démontrer : d'une part que des gonades s'organisent effectivement dans l'embryon induit et, d'autre part, que ces gonades fonctionneront comme territoires d'attraction pour les gonies primordiales. Celles-ci coloniseront-elles les crêtes génitales surnuméraires et dans l'affirmative comment se présentera la répartition des gonies pour l'ensemble du germe composite ?

Protocole expérimental. — Les expériences ont été réalisées sur l'embryon de Pleurodèle. La méthode consiste à greffer une lèvre dorsale de blastopore d'une jeune gastrula (stade 8 *a* de la table Gallien-Durocher) ([3]) sur l'hôte primaire au même stade ([4]). Les greffons ont été placés en position ventrale dans des conditions telles que les organes axiaux de l'embryon induit soient opposés à ceux de l'hôte. L'expérience a montré, en fait,

que cette situation est réalisée pour les régions antérieures (*fig.* B). Plus postérieurement l'embryon induit occupe une position ventro-latérale par rapport à l'embryon primaire. Ceci entraîne une fusion partielle des appareils urogénitaux (*fig.* C). Nous avons retenu 17 cas où l'embryon induit était bien développé. Il comportait au moins un tronc limité vers l'avant par des membres antérieurs. Généralement cet embryon possédait



Coupes transversales d'embryons de 30 jours.

A : Témoin, niveau troncal moyen. B : Complexe embryon primaire et induit, niveau troncal antérieur. C : Même embryon qu'en B, niveau troncal postérieur. ch., chorde; c. W., canal de Wolff; c. W. m., canal de Wolff mixte; in., intestin; més., mésonéphros; s. n., système nerveux; som., somite.

Les chiffres I et II se rapportent respectivement aux formations primaires et secondaires.

TABLEAU I.

Nombre et répartition des gonocytes chez le Pleurodèle (Témoin).

Indicatif de référence.	Longueur (mm).	Age (jours).	Nombre de gonocytes. Côté droit.	Côté gauche.	Position ectopique.	Totaux.
1.............	12	17	59	52	1	112
2.............	12	17	52	50	–	102
3.............	12,5	20	42	45	1	88
4.............	12,5	23	42	57	–	99
5.............	13,5	26	45	45	–	90
6.............	13,5	27	57	38	–	95
7.............	14,5	30	53	48	–	101

TABLEAU II.

Nombre et répartition des gonocytes dans le complexe embryon primaire-embryon induit du Pleurodèle.

		Nombre de gonocytes.				
Indicatif de référence.	Age (jours).	Formation urogénitale primaire.	Formations uro-génitales mixtes.	Formation uro-génitale induite.	Position ectopique.	Totaux.
S. 12-13	17	2	5	2	..	9
S. 14-15	17	1	-	21	-	22
K. 3	20	6	4	-	6	16
S. 12-2	20	32	-	24	-	56
O. 4-4	22		-	..	-	0
S. 12-1	23	27	11	22	2	62
O. 2-5	24	33	43	37	-	113
O. 5-14	25	18	5	32	-	55
M. 3	26	1	2	16	4	23
S. 12-13	27	23	11	34	-	68
F. 20-6	29	7	-	20	-	27
U. 3	30	11	-	13	5	29
S. 12-10	30	29	4	25	-	58
P. 14	30	21	-	17	-	38
U. 2	32	16	-	5	2	23
P. 17	32	47	35	25	7	114
S. 12-12	32	15	1	14	-	30

aussi une tête plus ou moins complète. Les animaux opérés ont été élevés au plus tard jusqu'à l'âge de 33 jours. A ce stade, les gonies ont effectué leur migration et colonisent les crêtes génitales, mais la multiplication n'a pas encore commencé. Cet âge compte tenu du ralentissement du développement correspond dans les meilleurs cas à l'état de témoins âgés de 28 jours. C'est alors que débute la multiplication des gonies chez ces derniers ([5]).

Résultats. — L'étude des embryons composites montre que les méso-néphros, les canaux de Wolff et les ébauches de gonades se constituent chez les deux embryons. Aux stades considérés, les canaux de Müller ne sont pas encore organisés. Il arrive que les formations urogénitales primaires et induites occupant une position médiane fusionnent (*fig.* C et tableau II, colonne 4) laissant de part et d'autre une formation primaire et une induite. Les crêtes génitales primaires et induites sont colonisées par les gonocytes dont la répartition est donnée dans les tableaux I et II.

L'examen comparé des tableaux révèle les points suivants :

— Un certain nombre de gonies s'égarent au cours de leur mise en place, on les trouve essentiellement en position caudale dans le mésentère dorsal, le mésentère entourant l'intestin et le mésenchyme. Ces localisations aberrantes peuvent être attribuées à la perturbation des mouvements gastruléens provoquée par l'opération.

— La répartition des gonies entre l'embryon primaire et l'embryon induit est variable, avec un déficit important au niveau des formations urogénitales mixtes.

— Le nombre total des gonies est presque toujours inférieur à celui des témoins, ce qui tend à montrer que, compte tenu des gonies égarées, le stock initial s'est partagé entre les diverses crêtes génitales présentes dans le germe. Les gonies de l'embryon induit ne résultent pas d'une différenciation *in situ* de gonies néo-formées comme ont cru pouvoir le suggérer Asayama et Amanuma chez Hynobius [6].

En conclusion, on peut obtenir la différenciation de crêtes génitales et par suite de gonades dans un embryon induit par greffe de la lèvre dorsale du blastopore. Ces crêtes génitales sont colonisées par des gonies primordiales provenant du stock initial de l'embryon composite.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) P. D. NIEUWKOOP, *Arch. Néerl. Zool.*, 8, 1946, p. 1-205.
(2) D. SIMON, *Arch. Anat. microsc. et Morphol. exp.*, 49, 1960, p. 93-176.
(3) L. GALLIEN et M. DUROCHER, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 91, 1957, p. 97-114.
(4) A. CAPURON, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 270-276.
(5) CH. HOUILLON, *Bull. Soc. Fr. Belg.*, 90, 1956, p. 359-445.
(6) S. ASAYAMA et A. AMANUMA, *Zool. Magaz.*, 66, 1957, p. 279-283.

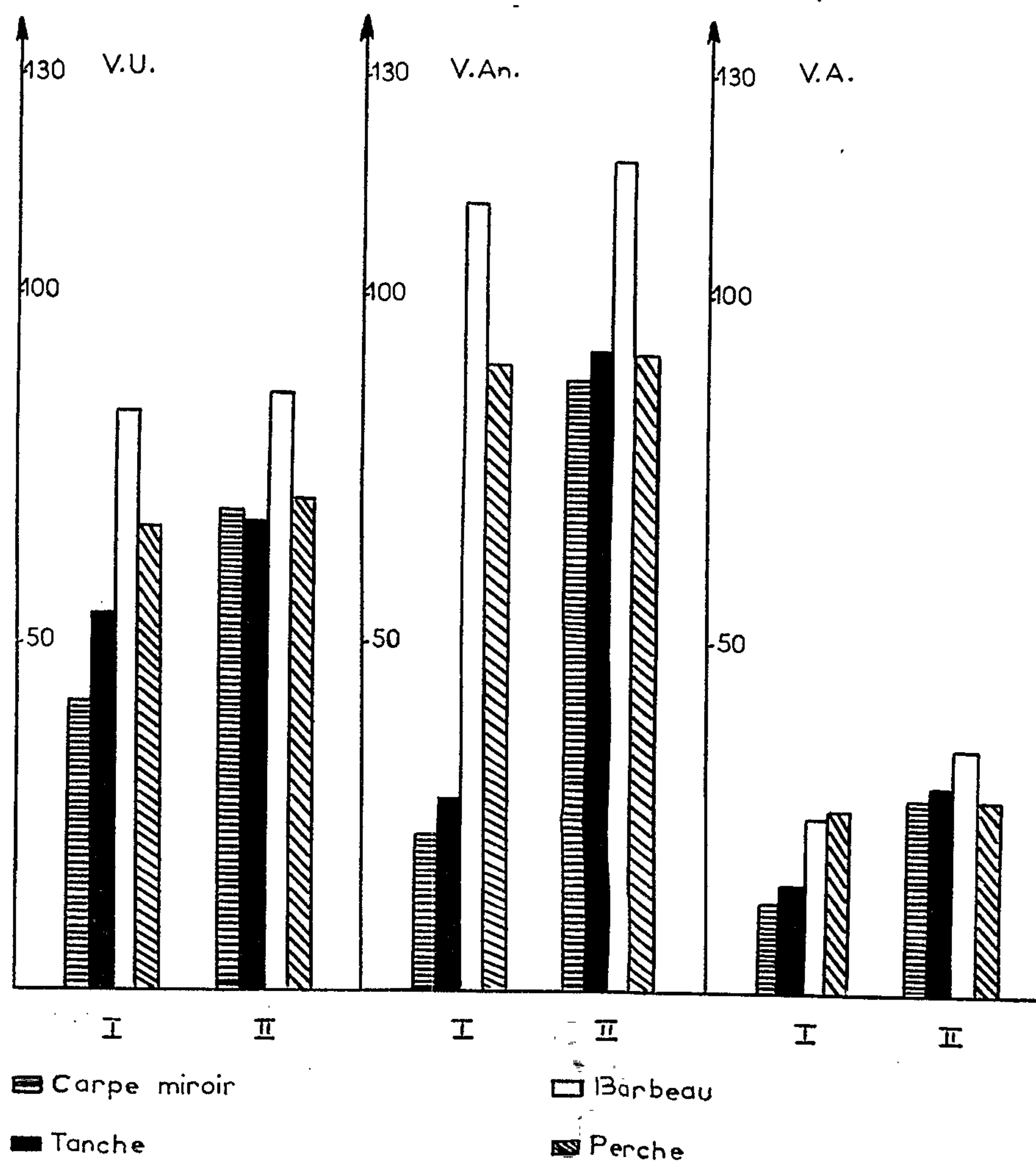
(Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Influence de la température sur les activités uricolytiques de quelques Téléostéens dulcicoles.* Note (*) de Mme **Françoise Vellas**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les activités uricolytiques sont déterminées dans le foie de quatre espèces de Téléostéens adaptés à différentes températures. Les valeurs enzymatiques les plus élevées s'observent chez les espèces les plus oxyphiles (Barbeau, Perche). Aux basses températures, une importante réduction des activités enzymatiques apparaît chez les Carpes et les Tanches.

La présence des enzymes de l'uricolyse (uricase, allantoïnase et allantoïcase) fut signalée chez les Téléostéens par A. Brunel dès 1937 ([2]). Ces observations furent confirmées en 1941 par G. Duchateau et coll. ([4]) et plus récemment, G. Brunel-Capelle ([3]) indiqua une répartition de l'allantoïcase plus étendue que ne l'avaient mentionnée les travaux précédents. En raison de l'importance de la voie uricolytique dans la formation de l'urée chez les Téléostéens dulcicoles [dépourvus des enzymes du cycle de Krebs-Henseleit ([1])], il m'a paru intéressant d'étudier l'influence, sur ces mécanismes, d'un facteur écologique prépondérant : la température Les expériences furent réalisées sur des poudres de foie préparées suivant une technique décrite dans une Note précédente ([8]). L'activité uricasique a été déterminée en adoptant le principe de la méthode de H. M. Kalckar ([7]) l'unité d'activité est définie par la quantité de matériel enzymatique qui hydrolyse 1 μmole d'acide urique par heure; la valeur uricasique (V. U.) correspond au nombre d'unités d'activité contenues dans 1 g de matériel sec. L'allantoïnase fut caractérisée par la méthode au xanthydrol de R. Fosse et coll. ([6]), et l'allantoïcase par la méthode colorimétrique de A. Brunel modifiée par G. Durand ([5]). Les unités d'activités allantoïnasique et allantoïcasique sont représentées par la quantité de matériel enzymatique qui catalyse la dégradation de 10 μmoles de substrat par heure. Le nombre d'unités d'activité par gramme de matériel sec définit les valeurs allantoïnasique (V. An.) et allantoïcasique (V. A.). La Carpe miroir (*Cyprinus carpio* L.), la Tanche (*Tinca tinca* L.), le Barbeau (*Barbus fluviatilis* Cuv.) et la Perche (*Perca fluviatilis* L.) ont été retenus pour cette étude. Les animaux (des deux sexes), en captivité depuis plusieurs mois, soumis au même régime ([9]) (à l'exception des Perches qui n'acceptent que des alevins vivants), pesaient de 250 à 350 g. Pour chaque espèce, deux lots de cinq à huit sujets furent placés en aquariums dont la température était maintenue à 8° pour les uns (lots I) et 20° pour les autres (lots II) ([10]). Les activités enzymatiques sont déterminées après une adaptation de trois semaines (délai nécessaire pour obtenir des valeurs enzymatiques constantes d'un animal à l'autre) sur des sujets ne se trouvant pas en période de frai.

Les résultats (moyenne de 10 à 16 dosages) sont réunis dans le graphique suivant.



Lots I (8°). — A basse température, les activités uricolytiques sont les plus importantes chez les espèces oxyphiles (Barbeau, Perche). Les plus fortes différences entre ces deux Téléostéens et les espèces limicoles (Carpe et Tanche) s'observent (tableau I) pour les valeurs allantoïnasique et allantoïcasique :

TABLEAU I.

Différences entre les activités uricolytiques (à 8°) des espèces oxyphiles et limicoles.

	Différences en % des valeurs enzymatiques du Barbeau.			Différences en % des valeurs enzymatiques de la Perche.		
	V. U.	V. An.	V. A.	V. U.	V. An.	V. A.
Carpe	—43	—79	—57	—25	—75	—52
Tanche	—35	—74	—50	—16	—69	—44

Lots II (20°). — A cette température, seules les activités uricolytiques de la Tanche et de la Carpe sont modifiées de façon significative (variations nulles ou dans les limites des erreurs expérimentales chez le Barbeau et la Perche). Les différences entre les valeurs enzymatiques de ces deux groupes de Téléostéens s'atténuent sensiblement comme l'indique la comparaison des tableaux I et II (ci-dessous).

TABLEAU II.

Différences entre les activités uricolytiques (à 20°) des espèces oxyphiles et limicoles.

	Différences en % des valeurs enzymatiques du Barbeau.			Différences en % des valeurs enzymatiques de la Perche.		
	V. U.	V. An.	V. A.	V. U.	V. An.	V. A.
Carpe...........	−21	−28	−18	−1	−4	0
Tanche..........	−24	−25	−15	−4	0	0

L'élévation de la température du milieu de vie exerce donc une action marquée sur le catabolisme de l'acide urique chez les Téléostéens dulcicoles tels que la Carpe et la Tanche. Il est à noter, cependant, que les pourcentages d'augmentation d'activités ne sont pas équivalents pour les trois enzymes considérées : 29 % chez la Carpe et 17 % chez la Tanche pour l'uricase, 73 et 69 % pour l'allantoïnase, 55 et 50 % pour l'allantoïcase.

Par contre, chez les oxyphiles les activités uricolytiques, toujours supérieures ou au moins égales à celles des deux autres espèces, ne présentent pas de variations consécutives à ce changement de la température de vie.

L'influence du régime alimentaire peut être exclue, tous les animaux expérimentés ayant reçu une nourriture carnée.

L'action du facteur température reste à déterminer sur d'autres enzymes du catabolisme purique, mais elle s'avère d'ores et déjà dépendre étroitement de la biologie des espèces étudiées; il convient à ce sujet de rappeler les températures optimales de vie et de reproduction des deux groupes de poissons utilisés : 12° pour les Barbeaux et les Perches, 20-23° pour les Carpes et les Tanches.

En conclusion, il paraît possible d'induire chez certains Téléostéens dulcicoles (Carpe, Tanche) des variations d'activités uricolytiques, d'importance inégale suivant l'enzyme considérée, en modifiant un facteur écologique, tel que la température. Ce même facteur reste sans action chez des espèces (Barbeau, Perche) dont le cycle biologique, contrairement à la Carpe et la Tanche, se déroule normalement à des températures relativement basses.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) G. W. BROWN Jr et P. P. COHEN, *Biochem. J.*, Grande-Bretagne, 75, n° 1, 1960, p. 82.

(2) A. BRUNEL, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1937, p. 1027.

(3) G. BRUNEL-CAPELLE, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1379.

(4) G. DUCHATEAU, M. FLORKIN et G. FRAPPEZ, *Act. biol. belg.*, 1, 1941, p. 108.

(5) G. DURAND, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3479.

(6) R. FOSSE, A. BRUNEL et P. DE GRAEVE, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1418.

(7) H. M. KALCKAR, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 461.

(8) F. VELLAS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2262.

(9) Déchets de testicules de Bovins.

(10) Des expériences en cours sur l'influence du jeûne permettent de supposer que ce facteur n'intervient pas dans les modifications d'activité observées.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-six-Ponts, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Évaluation du pouvoir gonadotrope (type* FSH) *dans l'hypophyse des Téléostéens et plus spécialement de* Cyprinus carpio *L.* Note (*) de M. **Claude Leray**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Par l'utilisation du test d'hypertrophie des testicules de têtards d'*Alytes obstetricans*, il est possible de mettre en évidence une réaction du type FSH avec des extraits hypophysaires de Carpe. La méthode permet une évaluation quantitative en utilisant la gonadotrophine sérique comme standard. Bien que les substances comparées ne soient pas chimiquement semblables, on peut évaluer à environ 35 U. I. par milligramme de poudre acétonique, l'activité hormonale de l'hypophyse chez ce Téléostéen.

L'évaluation du contenu gonadotrope de l'hypophyse des Poissons n'a été jusqu'à présent que peu explorée, ce problème étant rendu difficile par suite, probablement, d'une spécificité zoologique qui rend non reproductibles et imprécis les résultats obtenus.

La présence d'une hormone de type LH est prouvée chez les Téléostéens, par suite de l'existence de tests appropriés (en particulier test de libération des spermatozoïdes chez les Batraciens), et son dosage est désormais possible avec une bonne précision (Fontaine et Chauvel) ([1]).

Il en est tout autrement avec l'hormone de type FSH, dont la présence dans l'hypophyse des Téléostéens est admise implicitement plutôt que prouvée physiologiquement. En effet, la mise en évidence de ce type d'hormone semble plus difficile et n'a fourni aux expérimentateurs que des résultats discordants, ceux-ci doivent être attribués à la diversité des espèces explorées et des animaux tests employés (Téléostéens, Mammifères).

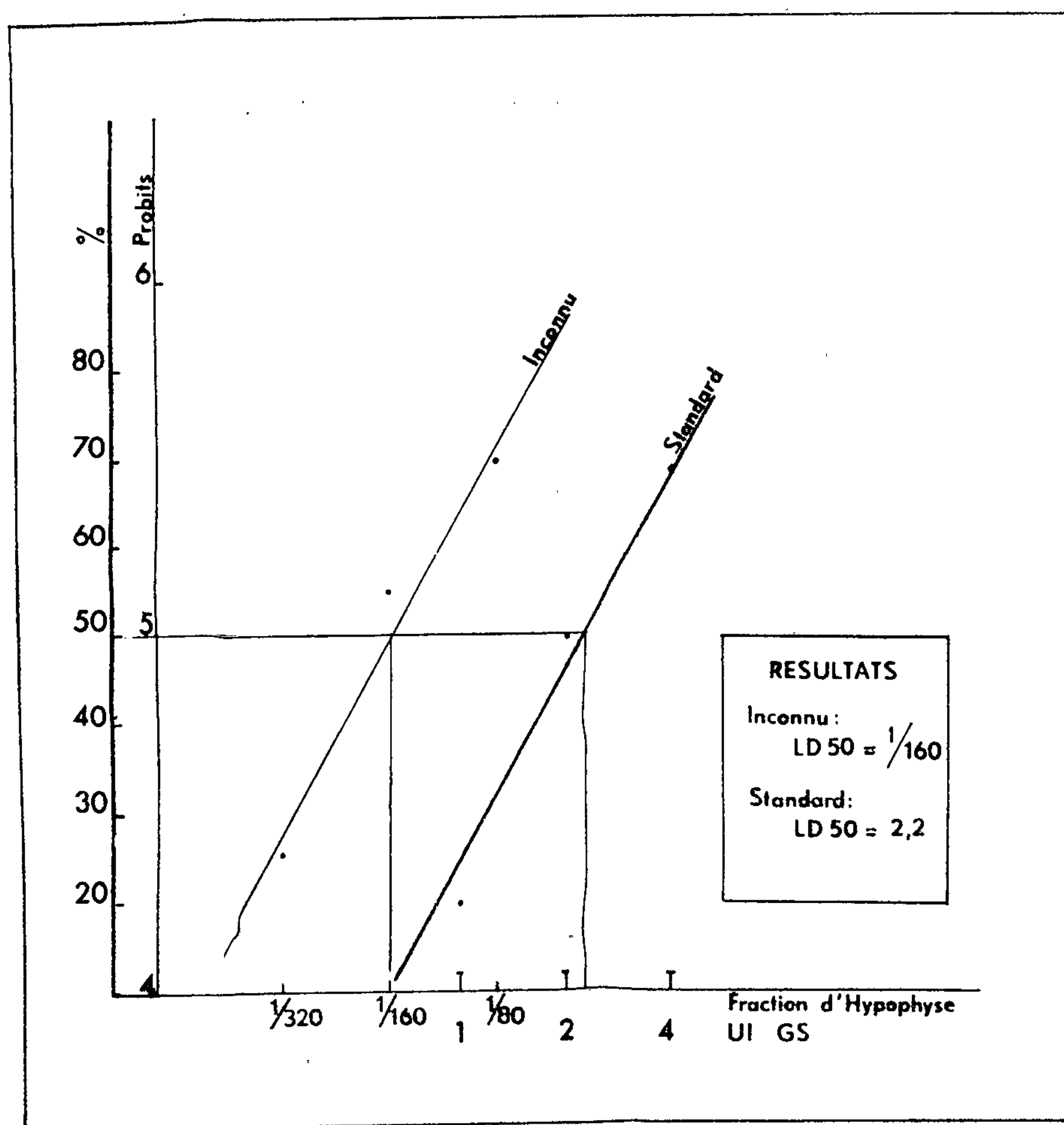
Witschi ([2]) rapporte que les hypophyses de Poissons sont relativement pauvres en FSH en comparaison avec les Mammifères, et évalue à 1 unité-rat la valeur de 200 mg environ de poudre acétonique de glande de Saumon, ceci au moyen du test de la kératinisation vaginale chez le Rat.

Plus récemment, Otsuka [([3]), ([4])] obtient des réponses positives avec l'ovaire de souris, en injectant 15 mg de poudre acétonique de glande de *Makaira marlina*, et se sert de ce même test au cours de la purification d'extraits hypophysaires chez le Saumon. Woodhead ([5]) n'obtient que des résultats négatifs chez les Mammifères, avec 50 mg d'extraits d'hypophyse de *Gadus morhua* L., mais obtient un résultat positif, chez un autre Téléostéen (*Scardinius erythrophthalmus* L.), avec 5 mg d'extrait, en considérant l'augmentation de poids des ovaires.

Devant la disparité de ces résultats et la difficulté d'utilisation de ces tests à des fins quantitatives, nous avons appliqué aux extraits hypophysaires d'un Téléostéen la nouvelle technique de dosage de FSH mise au point par Delsol ([6]). Cette technique est fondée sur l'observation d'un changement morphologique dans les testicules des têtards d'*Alytes obste-*

tricans Laur., sous l'action d'hormones de ce type. Plus récemment ([7]), il observe qu'une injection de 0,001 unité-souris entraîne une hypertrophie observable à la dissection chez tous les animaux traités.

Nous avons repris ce test biologique ([11]) en analysant les résultats par la méthode des probits ([8]), les réponses du testicule à l'hormone se faisant



suivant le type du tout ou rien. Nous décrivons ci-dessous succinctement, le détail de la technique d'extraction utilisée ([12]), ainsi que les modalités du test lui-même.

L'expérience a été réalisée avec un lot de cinq hypophyses (50 mg de poudre acétonique), provenant de carpes pêchées au mois de février. Tous les animaux étaient proches de la période de reproduction et se répartissaient ainsi : 1 ♂ de 2 475 g avec un rapport gonadosomatique (RGS × 100) de 11 et 4 ♀ de 2 700 à 3 550 g, avec un RGS de 10,6 à 15,2. Les hypophyses fraîches sont broyées avec un peu d'acétone, après un repos de 30 mn, centrifugées à 4 000 t/mn, décantées et le résidu est mis à sécher sous vide pendant 15 mn. Toutes ces opérations s'effectuent au

froid (o à 4°). A cette étape, la poudre acétonique obtenue peut être conservée au froid plusieurs jours. Cette poudre est ensuite broyée à l'aide de quartz dans une solution physiologique (9 ‰ de ClNa). L'extrait aqueux décanté, peut être utilisé immédiatement, ou mieux, lyophilisé, si le dosage doit être différé.

Les têtards d'*Alytes* utilisés sont à des stades de développement différents, mais compris entre les stades IV_{10} et IV_{14} de Cambar et Martin [9]. Les animaux ont été répartis au hasard en six lots de 40 individus environ : trois lots pour l'extrait hypophysaire à doser et trois lots pour un standard d'activité connue (gonadotrophine sérique « Endo ») [13]. Après détermination au moyen d'essais préliminaires des zones de réponses convenables, nous avons injecté chaque animal (0,1 ml de solution par injection intrapéritonéale passant à travers la musculature caudale) dans les trois premiers lots avec des fractions correspondant à 1/320, 1/160 et 1/80 d'hypophyse de carpe et dans les trois derniers lots avec des doses correspondant à 1, 2 et 4 Unités Internationales (U. I.) de gonadotrophine sérique (GS) (sérum de jument gravide). Tous les lots sont conservés à 20°C et les animaux tués 48 h après la piqûre. Après dissection et fixation au Bouin, on détermine chez les mâles les pourcentages de réponses positives dans chaque lot, qui, après transformation en probits, sont portés en ordonnées et les logarithmes des doses en abscisses (*voir* graphique). Les deux droites obtenues, par approximation et calcul, permettant d'établir les doses liminaires produisant 50 % de réponses (DL_{50}).

Nous proposons pour cette dose active, arbitrairement choisie, le nom d' « unité Delsol et Flatin ». Les pentes des deux droites n'étant pas significativement différentes (calcul par analyse de variance), on peut ainsi rapporter l'activité de type FSH des hypophyses de Poissons à un standard exprimé en unités internationales. Malgré les inconvénients de cette méthode [1], on peut ainsi éliminer les variations toujours possibles de la sensibilité des têtards aux hormones utilisées.

On voit sur le graphique que pour la gonadotrophine sérique DL_{50} = 2,2 U. I. (écart type : 0,44 U. I.), valeur de l'unité Delsol et Flatin dans cette expérience, pour la substance inconnue à activité similaire, contenue dans l'hypophyse de carpe, DL_{50} = 1/158 d'hypophyse (écart type : 1/830 de glande).

Avec ces données, il est donc possible de calculer le contenu total moyen de l'hypophyse de carpe, en hormone de type FSH : 2,2 × 158 = 348 U. I. environ. Si l'on rapporte l'activité hormonale par milligramme de poudre acétonique, on obtient, en prenant 10 mg pour poids moyen d'une glande, 35 U. I./mg environ. Il faut remarquer que cette quantité n'est valable que pour le lot de carpes caractérisées plus haut.

Conclusion. — De la méthode de dosage utilisée, probablement spécifique des FSH mammaliennes [10], fournissant des réponses positives pour des extraits hypophysaires de Téléostéens, on peut conclure, avec une grande

présomption, à la présence dans ces extraits d'une hormone ayant une activité physiologique voisine de FSH. Aucune similitude entre les structures chimiques des hormones provenant des deux sources utilisées, ne peut être déduite de ces expériences.

Aucune autre donnée quantitative n'étant publiée à ce jour pour ce type d'hormone et avec cette technique, il nous est impossible d'établir des comparaisons aussi bien avec d'autres Téléostéens qu'avec des Mammifères.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) M. FONTAINE et M. CHAUVEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 822.

(2) E. WITSCHI, *Mém. Soc. Endocrinol.*, 4, 1955, p. 149-165.

(3) S. OTSUKA, *Endocrinol Japon..*, 3, 1956, p. 59-60.

(4) S. OTSUKA, *Endocrinol. Japon.*, 3, 1956, p. 272-279.

(5) A. D. WOODHEAD, *J. Endocrin.*, 22, 1961, p. 421-432.

(6) M. DELSOL, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1003-1007.

(7) M. DELSOL et J. FLATIN, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1216-1217.

(8) D. J. FINNEY, *Probit analysis*, Cambridge University Press, 1962.

(9) R. CAMBAR et S. MARTIN, *Act. Soc. Linééenne*, Bordeaux, 98, 1959.

(10) M. DELSOL et Mme BLOND-FAYOLLE, *Ann. Endocrinol.*, 22, 1961, p. 561-565.

(11) M. le Professeur Delsol nous a aidé et conseillé.

(12) Technique de M. Thieblot communiquée à M. Delsol.

(13) Le Laboratoire de l'Endopencrine nous a fourni les produits et M. Bel, de la Coopérative des Dombes à Lyon, a offert les carpes employées.

(*Station marine d'Endoume* et *Centre d'Océanographie, Marseille.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les acides nucléiques de la glande mammaire pendant la gestation et la lactation de la Lapine.* Note (*) de M. **Robert Denamur**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de cette étude nous essayons d'estimer quantitativement les variations de la glande mammaire sous l'action des équilibres endocriniens naturels de la gestation et de la lactation. Le développement de la glande mammaire est apprécié par la quantité des DNA; l'activité synthétique par celle des RNA. L'utilisation de ces deux critères sera discutée dans une publication plus détaillée.

Le tissu mammaire est traité selon la méthode de Schmidt et Thannhauser (1945) (1), puis les RNA sont dosés par séparation chromatographique des ribonucléotides 2' et 3' sur colonne de Dowex 1 formiate. Les DNA sont hydrolysés par $HClO^4$, N, 1 h à 100°C et évalués après chromatographie des bases puriques sur colonne de Dowex 50.

Les résultats obtenus sur 146 lapines primipares sont consignés dans le tableau I. Les points importants qui en découlent sont les suivants :

1° *L'hyperplasie mammaire a lieu pendant la gestation et la lactation.* — Elle est d'abord quantitativement très lente jusqu'au 20e jour de la gestation ($\hat{Y} = 0{,}061\,x + 1{,}06$, $P < 0{,}01$) (5) bien que, histologiquement, le système lobulo-alvéolaire semble abondant. Entre le 20e et le 23e jour de la gestation apparaît une phase mitotique très active qui se prolonge apparemment sans interruption, ni atténuation jusqu'aux environs du 5e jour de la lactation ($\hat{Y} = 0{,}65\,x - 10{,}34$, $P < 0{,}01$).

Nous constatons que le développement de la glande mammaire au 14e et au 30e jour de la gestation ne représentent respectivement que 15 et 75 % du maximum auquel elle parvient le 5e jour de la lactation. Du 5e au 25e jour de la lactation, la glande mammaire conserve le niveau de développement atteint au début de la lactation. La régression est ensuite très lente tant que continue l'allaitement ($Y = -0{,}07\,x + 14{,}82$, $P < 0{,}01$ pour l'ensemble de la période du 5e au 70e jour de la lactation).

L'estimation du développement de la glande mammaire par la détermination des DNA conduit ainsi à des résultats très différents de ceux tirés des études histologiques. Bouin et Ancel (1911) (2) fixaient en effet à la mi-gestation la fin de la période de mitoses pour la glande mammaire de la Lapine.

2° *L'enrichissement rapide de la glande mammaire en acides ribonucléiques correspond à l'apparition des phénomènes sécrétoires.* — Les RNA totaux présentent une évolution parallèle à celle des DNA jusqu'au 20e jour de la gestation ($\hat{Y} = 0{,}059\,x + 0{,}96$, $P < 0{,}01$). Après cette date la synthèse des RNA est très fortement stimulée ($\hat{Y} = 1{,}509\,x - 31{,}6$,

$P < 0{,}01$). Ce phénomène est concomitant à l'installation progressive de la sécrétion pendant la deuxième moitié de la gestation ainsi qu'en témoignent les observations histologiques de Bouin et Ancel (1911), et l'apparition du lactose dans les homogénats de glande mammaire. Après la parturition, lorsque la synthèse des protéines du lait prend toute son ampleur, l'accroissement des RNA devient considérable ($\hat{Y} = 4{,}79x - 127{,}06$, $P < 0{,}01$). Ainsi les quantités totales de RNA par glande mammaire au 14ᵉ et au 30ᵉ jour de la gestation ne représentent que 3,5 et 27 % de la quantité atteinte au 10ᵉ jour de la lactation.

TABLEAU I.

	Nombre d'animaux.	μg de P-RNA par 100 mg MSD.	μg de P-RNA (*) par Gs Ms.	μg de P-DNA par 100 mg MSD.	μg de P-DNA (*) par Gs Ms.	P-RNA / P-DNA.
			Gestation.			
1ᵉʳ jour.....	12	60,24 ± 4,08	1 159 ± 109	65,53 ± 3,62	1 270 ± 127	0,92 ± 0,05
6ᵉ »	8	70,25 ± 5,2	1 088 ± 63	64,37 ± 3,72	998 ± 27	1,07 ± 0,21
9ᵉ »	5	90,01 ± 4,81	1 405 ± 80	101,45 ± 7,73	1 577 ± 97	0,89 ± 0,03
14ᵉ »	12	95,58 ± 8,98	1 749 ± 201	103,79 ± 9,59	1 887 ± 211	0,92 ± 0,03
19ᵉ »	9	103,29 ± 5,25	2 184 ± 269	110,06 ± 6,67	2 337 ± 290	0,94 ± 0,02
24ᵉ »	7	156,11 ± 6,48	5 638 ± 748	125,89 ± 11,95	4 619 ± 928	1,29 ± 0,10
27ᵉ »	5	205,75 ± 4,58	10 225 ± 968	155,12 ± 5,41	7 976 ± 831	1,33 ± 0,20
29ᵉ »	5	210,69 ± 10,83	14 347 ± 1 157	142,36 ± 6,66	8 832 ± 1 086	1,46 ± 0,07
30ᵉ »	5	282,97 ± 14,39	13 873 ± 2 354	194,04 ± 9,89	9 398 ± 1 378	1,46 ± 0,07
			Lactation.			
1ᵉʳ jour.....	8	355,52 ± 27,85	21 699 ± 3 114	158,51 ± 14,14	9 393 ± 911	2,32 ± 0,2
2ᵉ »	7	386,44 ± 39,45	26 711 ± 120	149,75 ± 7,34	10 253 ± 1 190	2,47 ± 0,15
3ᵉ »	5	447,00 ± 34,55	35 933 ± 5 423	160,7 ± 4,87	12 560 ± 1 078	2,75 ± 0,21
5ᵉ »	9	466,45 ± 17,83	38 713 ± 3 019	141,45 ± 6,53	11 860 ± 1 202	3,31 ± 0,1
8ᵉ »	5	475,54 ± 14,46	43 299 ± 2 445	136,52 ± 8,17	12 418 ± 880	3,57 ± 0,17
10ᵉ »	5	474,54 ± 12,15	49 831 ± 1 610	124,02 ± 7,55	13 126 ± 1 028	3,87 ± 0,45
15ᵉ »	10	459,11 ± 21,61	41 553 ± 3 211	113,12 ± 4,81	10 113 ± 486	4,08 ± 0,2
20ᵉ »	5	454,77 ± 17,57	42 203 ± 3 175	133,26 ± 6,59	12 246 ± 519	3,43 ± 0,18
25ᵉ »	5	455,3 ± 23,82	44 895 ± 4 593	125,37 ± 6,91	12 404 ± 1 307	3,62 ± 0,1
30ᵉ »	9	377,18 ± 22,35	36 092 ± 2 931	110,29 ± 5,02	10 625 ± 922	3,36 ± 0,17
35ᵉ »	5	351,47 ± 18,35	33 357 ± 1 925	107,4 ± 11,18	10 227 ± 1 176	3,18 ± 0,26
70ᵉ »	5	167,15 ± 35,21	11 388 ± 256	89,41 ± 10,82	5 984 ± 587	1,80 ± 0,25

RNA, acide ribonucléique; DNA, acide désoxyribonucléique ; MSD, matière sèche dégraissée; GM, glande mammaire.

(*) Quantités d'acides nucléiques contenues dans toutes les glandes mammaires situées d'un côté de l'animal. Nous avons vérifié qu'il n'existe pas de différence significative entre les glandes mammaires droite et gauche.

3° *Les phénomènes sécrétoires, l'hyperplasie et l'hypertrophie cellulaire apparaissent simultanément après le 20ᵉ jour de la gestation.* — Ceci découle des deux observations précédentes et de l'évolution du rapport RNA/DNA (*voir* tableau). En effet, la quantité de P ribonucléique nucléaire représente 15 à 20 % de la quantité du P-DNA. Par suite de la constance de ce dernier les variations du rapport RNA/DNA indiquent principalement les modifications du RNA cytoplasmique et peuvent être considérées comme étant en relation avec celles du rapport nucléoplasmatique.

4° *Équilibres endocriniens de la deuxième moitié de la gestation et croissance mammaire.* — L'essentiel de la croissance mammaire apparaît après le 20e jour de la gestation, c'est-à-dire à une période où la progestéronémie diminue constamment (Mikhail et coll., 1961) (3) et où l'influence des œstrogènes va croissant (Schofield, 1962) (4).

Cette constatation est surprenante étant donné le rôle direct généralement attribué à la progestérone dans le développement du système lobulo-alvéolaire.

Il est également intéressant de rapprocher la cinétique de l'évolution mammaire que nous venons de décrire, avec le fait que Holst et Turner (1939) situent le début de l'enrichissement rapide en prolactine de l'hypophyse de la Lapine entre le 20e et 28e jour de la gestation. Il semble que le ou les facteurs endocriniens responsables de l'hyperplasie cellulaire à la fin de la gestation soient encore présents au début de la lactation puisqu'il n'y a pas de changements visibles dans la vitesse d'accroissement du DNA entre ces deux périodes.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) G. SCHMIDT et S. J. THANNHAUSER, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.

(2) P. BOUIN et P. ANCEL, *Presse Médicale*, 577, 1911.

(3) G. MIKHALI, M. W. NOALL et W. M. ALLEN, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 504.

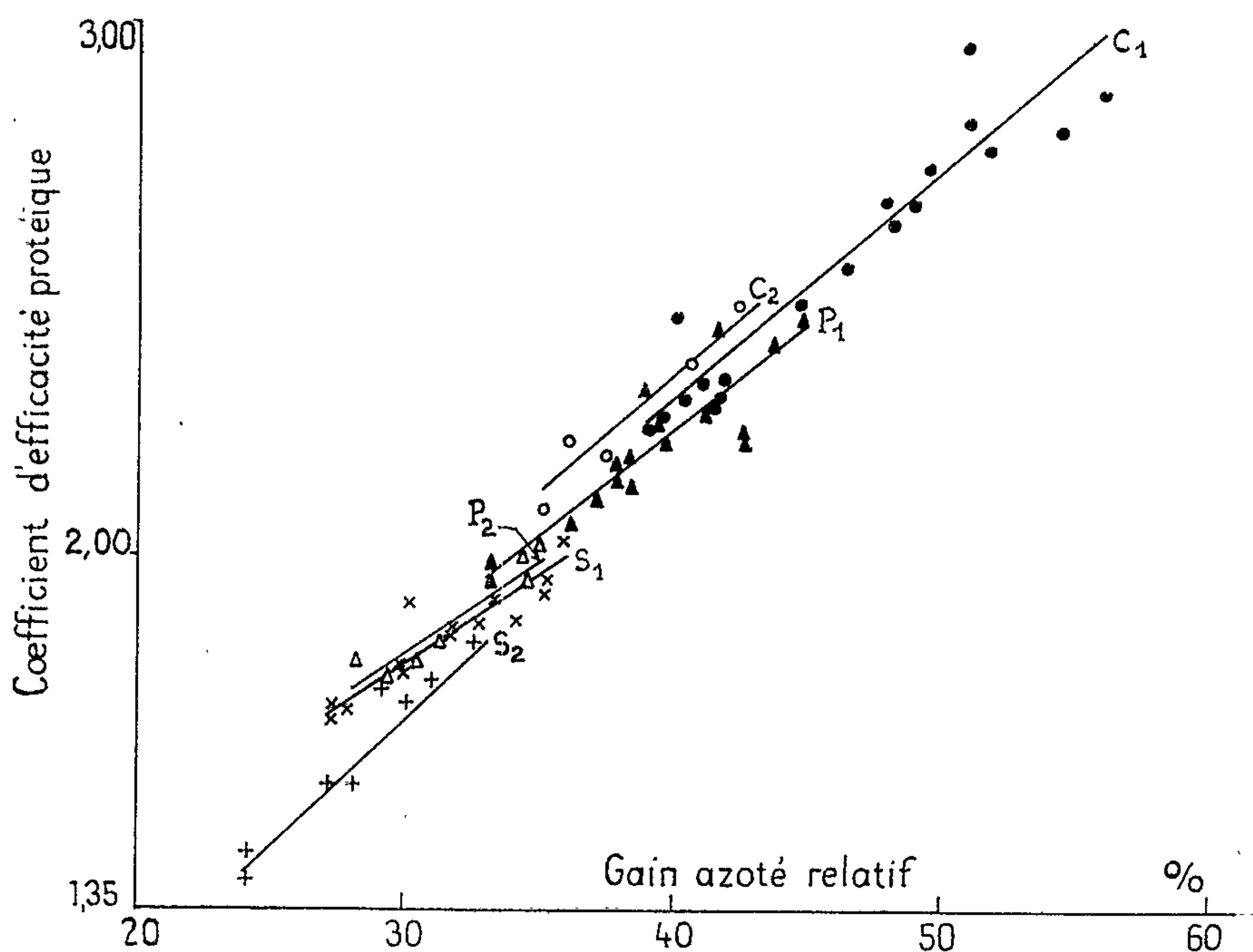
(4) B. M. SCHOFIELD, *J. Endocrin.*, 25, 1962, p. 95.

(5) $\hat{Y}$, milligrammes de phosphore DNA ou RNA dans la glande mammaire; x, jours de gestation ou de lactation.

(*Laboratoire de Physiologie de la Lactation, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

NUTRITION. — *Une nouvelle technique de mesure du coefficient d'efficacité protéique et sa justification.* Note (*) de MM. **Jean Peretianu**, **Jean Abraham** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. Robert Courrier.

La mesure du coefficient d'efficacité protéique (C. E. P.) se fait à taux azoté constant. Avec les régimes mixtes classiquement employés, cette habitude prête à critique, car la teneur azotée optimale est fonction de la valeur biologique des protides ([1]). Pour palier cet inconvénient nous avons pensé tirer parti du comportement nutritionnel du Rat qui, spontanément, modifie son ingéré calorique selon la qualité et la quantité des protides quand ces derniers sont offerts séparément en dehors du repas énergétique ([2]). C'est ainsi que nous avons précédemment décrit les avantages d'une nouvelle technique de mesure du C. E. P. en utilisant deux repas : un repas protéique apportant toujours la même quantité d'azote et un repas protéiprive offert *ad libitum* ([3]).



Graphique A.

Alimentation séparée.

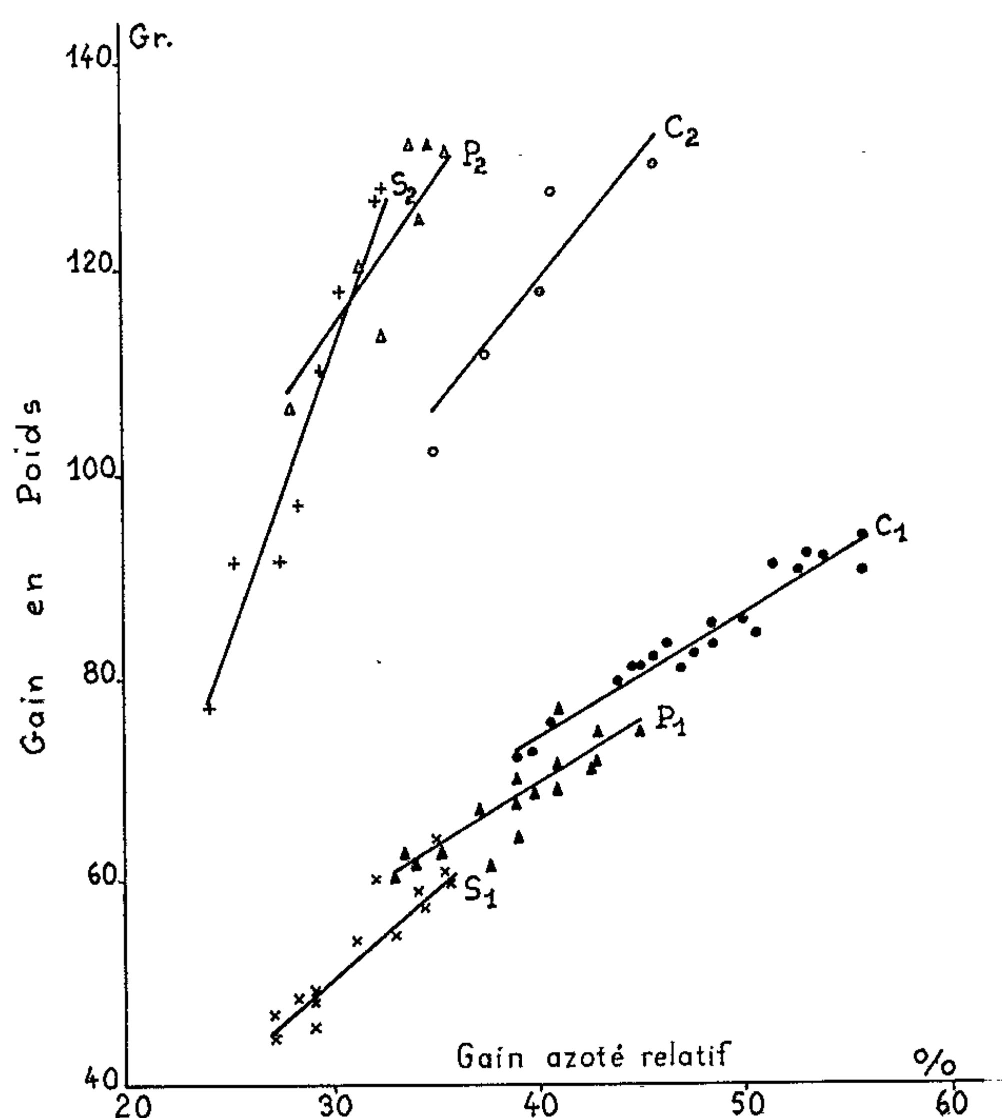
Caséine (C 1) : $y = 0{,}57 + 0{,}0453\,x$ ($r = 0{,}897$);
Poisson (P 1) : $y = 0{,}68 + 0{,}0390\,x$ ($r = 0{,}853$);
Soja (S 1) : $y = 0{,}84 + 0{,}0332\,x$ ($r = 0{,}705$).

Alimentation mixte.

Caséine (C 2) : $y = 0{,}62 + 0{,}0432\,x$ ($r = 0{,}902$);
Poisson (P 2) : $y = 0{,}83 + 0{,}0531\,x$ ($r = 0{,}743$);
Soja (S 2) : $y = 0{,}13 + 0{,}0539\,x$ ($r = 0{,}913$).

Il convenait d'apporter une justification supplémentaire à notre technique en déterminant directement l'utilisation réelle de l'azote alimentaire.

Techniques et conduite des essais. — L'expérience porte sur des rats mâles (Wistar C. F.) pris au sevrage. Trois protides sont étudiés soit en régimes mixtes, soit en alimentation séparée. A la fin de l'essai (28 jours) les rats sont sacrifiés et l'on détermine leur composition corporelle (H_2O, protéines, lipides). Les mêmes dosages sont effectués sur quelques animaux pris au début de l'expérience. La différence entre les valeurs initiales et finales permet de calculer le « gain azoté relatif (G. A. R.) » (N retenu par N ingéré en pour 100).



Graphique B.

Alimentation séparée.

Caséine (C 1) : $y = 13,5 + 1,435\,x$ ($r = 0,890$);
Poisson (P 1) : $y = 19,7 + 1,250\,x$ ($r = 0,813$);
Soja (S 1) : $y = -1,0 + 1,712\,x$ ($r = 0,911$);.

Alimentation mixte.

Caséine (C 2) : $y = -15,0 + 3,430\,x$ ($r = 0,701$);
Poisson (P 2) : $y = 25,4 + 2,940\,x$ ($r = 0,718$);
Soja (S 2) : $y = -51,0 + 5,420\,x$ ($r = 0,854$).

Résultats expérimentaux. — Le tableau I rapporte la composition corporelle des rats en fonction du type d'alimentation.

La teneur en protéines est pratiquement fixe (18 %) quoique très légèrement plus basse avec les régimes mixtes du fait du poids plus élevé des animaux. Les variations du « G. A. R. » traduisent bien les différences de

qualité des protéines éprouvées. Toutefois, les valeurs obtenues avec l'alimentation séparée sont plus élevées, d'une part, et plus différenciées, d'autre part.

Tableau I.

Composition corporelle et valeur du C. E. P. et du gain azoté relatif (G. A. R.) en alimentation séparée et en alimentation mixte [données moyennes (*)].

	Type de protéine.	Nombre d'animaux.	Poids final.	Protéines (g %).	Graisses (g %).	G. A. R.	C. E. P.
Alimentation séparée.	Caséine + L-cystine...	19	127,7	18,47	9,55	45,90	2,56
			± 3,06	± 0,098	± 0,609	± 1,00	± 0,048
	Poisson.............	17	118,3	18,41	11,35	38,35	2,17
			± 1,92	± 0,014	± 0,429	± 0,84	± 0,038
	Soja................	14	104,8	18,45	9,48	32,60	1,89
			± 2,43	± 0,105	± 0,487	± 0,87	± 0,041
Alimentation mixte.	Caséine + L-cystine...	5	167,0	17,44	10,15	38,30	2,27
			± 10,64	± 0,046	± 0,118	± 1,406	± 0,067
	Poisson.............	7	172,6	18,00	9,10	33,10	1,93
			± 8,30	± 0,094	± 0,840	± 1,74	± 0,048
	Soja................	8	156,9	17,80	9,40	28,90	1,69
			± 9,22	± 0,153	± 1,305	± 1,12	± 0,066

(*) L'erreur moyenne a été calculée : $\frac{\delta}{\sqrt{N}}$; $\delta = \sqrt{\frac{\Sigma x^2}{N-1}}$.

L'analyse des variances fait ressortir une meilleure différenciation des écarts entre les moyennes en utilisant la technique proposée (tableau II).

Tableau II.

Analyse de variance.

Signification entre les moyennes du gain azoté relatif (en pour 100) pour les deux modes d'alimentation : séparée et mixte (ad libitum).

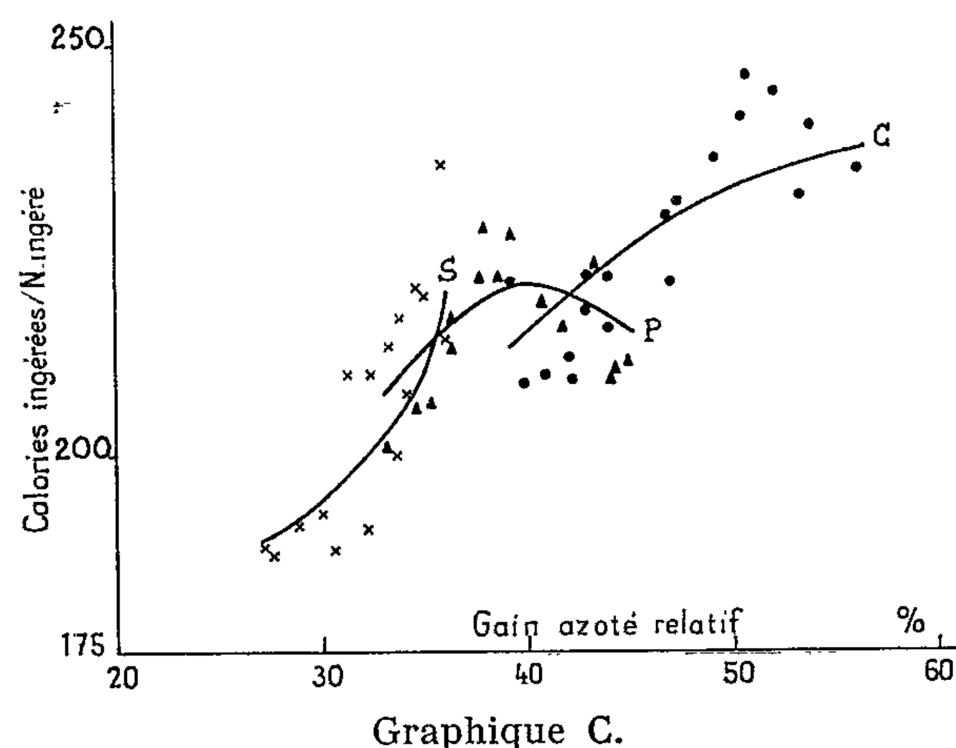
Mode d'alimentation.	Caséine envers Poisson.	Caséine envers Soja.	Poisson envers Soja.	Seuil.
Séparée...........	F = 35,72	F = 98,41	F = 17,31	P > 0,05 = 4,04 P > 0,01 = 7,19
Mixte (*ad libitum*)...	F = 8,10	F = 27,50	F = 6,47	P > 0,05 = 4,45 P > 0,01 = 8,40

L'utilisation de l'azote alimenatire, mesurée au niveau des tissus représente le critère le plus objectif de l'efficacité des protides alimentaires.

Les droites de régression du graphique A montrent qu'il existe une haute corrélation entre le « gain azoté relatif » et le C. E. P.; ce dernier traduit donc fidèlement l'intensité de la protéinogenèse.

Graphique A. — Le graphique B présente les droites de régression reliant le « gain azoté relatif » et le gain de poids vif. Ces équations et leur représentation graphique diffèrent profondément selon le mode d'alimentation. Avec les régimes mixtes, les pentes sont très accentuées du fait de l'importance des ingérés (en particulier protéique) qui conduit à une croissance rapide et, pourtant, l'utilisation moyenne de l'azote alimentaire est moins bonne qu'avec l'alimentation séparée.

Graphique B. — Dans le graphique C, on trouve les relations qui unissent le « gain azoté relatif » et le rapport « calories ingérées/azote ingéré », uniquement pour l'alimentation séparée puisqu'avec les régimes mixtes ce rapport est constant.



Graphique C.

Caséine (C) : $y = 41 + 6{,}486\,x - 0{,}0534\,x^2$;
Poisson (P) : $y = -349 + 28{,}389\,x - 0{,}353\,x^2$;
Soja (S) : $y = 267 - 6{,}894\,x + 0{,}150\,x^2$.

Graphique C. — Ces relations ont un caractère curvilinéaire. L'étude de leurs équations du second degré montre que la valeur du rapport « calories/azote » varie bien en fonction de la rétention azotée; mais ce rapport ne peut être considéré comme un paramètre idéal pour l'évaluation de l'efficacité protéique.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) R. H. Barmes et D. K. Bosshardt, *Ann. New York, Acad. Sc.*, 47, 1946, p. 273.

(2) J. Abraham, C. Calet, A. Rerat et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2768.

(3) J. Peretianu et J. Abraham, *Ann. Alimen. et Nutrit.*, 17, n° 2, 1963, p. 81-102.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, (Seine-et-Oise.)

NUTRITION. — *Échanges respiratoires et bilans azotés de la Ratte gravide : coût énergétique de l'anabolisme gravidique.* Note (*) de Mlle Odette Champigny ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Au cours des 12 jours de progestation, les rattes gravides témoignent d'un état anabolique marqué sans élévation des dépenses énergétiques. Pendant les 8 jours de gestation proprement dite, les manifestations anaboliques s'accentuent ainsi que l'intensité des échanges respiratoires. Des mesures faites après dissociation fœto-placentaire montrent que cette augmentation des dépenses caloriques est provoquée par les besoins propres des fœtus.

Dans une Note précédente ([3]) nous avions montré que la gestation modifie peu les dépenses énergétiques de la Ratte malgré des prises de poids importantes et une forte protéinogenèse. Nous présentons aujourd'hui une étude plus détaillée du coût énergétique de la gravidité.

Comparaison entre rattes gravides et témoins non gestants. — Trois séries d'essais ont été poursuivies sur des rattes Wistar CF, animaux adultes approchant de l'équilibre pondéral. Chaque essai porte simultanément sur deux lots de trois rattes sur lesquels on mesure en continu les échanges respiratoires et les bilans azotés. Un lot est composé de témoins non gestants, l'autre comporte des femelles gravides. Les mesures se font pendant 20 jours et, pour le lot de gestantes, débutent dès l'accouplement. Les résultats globaux figurent dans le tableau I.

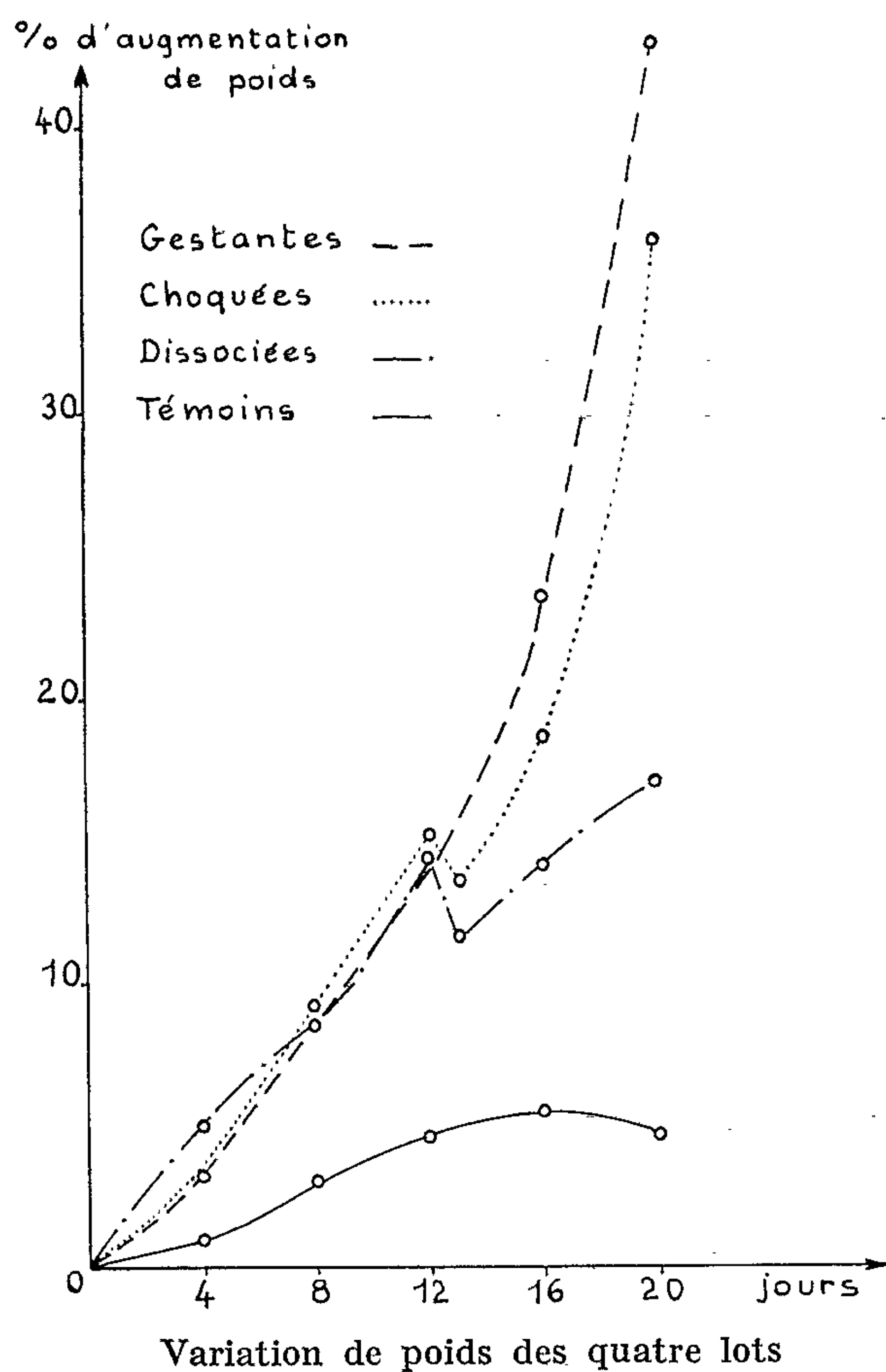
TABLEAU I.

1 lot = 3 rattes.

	Rattes témoins (20 jours).	Rattes gravides.	
		Progestation (12 jours).	Gestation (8 jours).
Poids moyen pendant la période (g)	695	710	831
Δp (g/jour/lot)	1,5	7,8	24,2
O_2 consommé (l/jour/lot)	26,0	25,6	28,3
CO_2 dégagé (l/jour/lot)	23,3	23,9	27,6
Q. R.	0,90	0,93	0,98
N retenu (mg/jour/lot)	107	206	379
kcal retenues par jour et par lot	19,4	42,7	72,5
mg N retenus par gramme (Δp)	71	26	16
kcal retenues par gramme (Δp)	12,9	5,5	3,0

Durant les 12 premiers jours qui suivent l'accouplement, les rattes gravides prennent beaucoup plus de poids que les témoins sans augmenter leurs échanges respiratoires. Ces variations de poids correspondent à des gains de protéines et de matériaux énergétiques qui se font sans élévation des dépenses caloriques. Au cours de la gestation proprement dite (8 derniers jours), les gains pondéraux s'accentuent ainsi que les rétentions calorico-azotées. A ce stade, on observe une élévation sensible des échanges

respiratoires, qui porte plus sur le dégagement de CO_2 (+ 15,5 %) que sur l'absorption de O_2 (+ 10,5 %). Le quotient respiratoire des gestantes devient alors plus élevé que celui des témoins. L'augmentation de la dépense énergétique se manifeste donc uniquement lors de la croissance des fœtus. Peut-on l'imputer au métabolisme propre des fœtus ou bien les tissus extra-utérins y prennent-ils part ? Les deux thèses ont été soutenues [(4) à (7)]. L'étude de rattes gravides ayant subi une dissociation fœto-placentaire permet de répondre à la question.



Variation de poids des quatre lots

Comparaison entre rattes gestantes et rattes ayant subi une dissociation fœto-placentaire. — Rappelons que cette opération permet encore à l'anabolisme gravidique de se manifester, le maintien de celui-ci étant l'apanage du placenta (2). Le protocole expérimental est le suivant. Dès l'accouplement, les rattes sont réparties en lots de trois animaux. Leurs échanges énergétiques et matériels sont étudiés en continu pendant la progestation (12 jours). Au 13e jour de la gravidité, on pratique sur cinq de ces lots une dissociation fœto-placentaire complète (gestantes dissociées) alors que trois autres lots subissent l'ablation d'un seul fœtus, ce qui n'interrompt

nullement la gestation malgré le choc opératoire (gestantes choquées). La mesure des échanges est reprise dès le 14e jour.

Le graphique rapporte les variations de poids durant les 20 jours qui suivent l'accouplement, et ceci pour les deux expériences.

Dans le tableau II figurent uniquement les données relatives aux gestantes « choquées » et « dissociées ».

TABLEAU II.

1 lot = 3 rattes.

	Gestantes « choquées ».			Gestantes dissociées.		
	1er au 12e j. ↑	14e au 16e j.	17e au 20e j.	1er au 12e j. ↑	14e au 16e j.	17e au 19e j.
Poids moyen pendant la période (g).....	711	767	850	720	753	780
Δp (g/jour/lot).....	8,4	11,3	28,9	8,4	5,6	7,9
O_2 consommé (l/jour/lot).......	24,8	25,8	27,0	25,3	26,2	26,1
CO_2 dégagé (l/jour/lot).......	22,9	23,1	25,6	23,7	23,4	24,3
Q. R...........	0,92	0,90	0,95	0,94	0,89	0,93
N retenu (mg/jour/lot).	229	221	500	217	175	241
kcal retenues par jour et par lot.........	41,8	20,1	63,6	49,4	23,9	49,2
mg N retenus par gramme (Δp).....	27	20	17	26	31	31
kcal retenues par gramme (Δp).....	5,0	1,8	2,2	5,9	4,3	6,2

La flèche indique le moment des interventions.

Les gestantes « dissociées » se remettent rapidement de l'intervention; par contre, certaines présentent au 20e jour des hémorragies vaginales qui font présager une expulsion prématurée des placentas. Pour ces femelles les mesures sont arrêtées au 19e jour. Le comportement des gestantes « choquées » est différent; elles se remettent plus lentement du choc opératoire subi. Les résultat du tableau II sont présentés de façon à tenir compte de ces particularités propres aux lots expérimentaux.

Une fois remises de l'intervention, les gestantes « choquées » se comportent en tous points comme des gestantes vraies et augmentent fortement leurs rétentions calorico-azotées et leurs échanges respiratoires, avec une élévation du Q. R.

Les gestantes « dissociées » accusent encore des aptitudes anabolisantes, comme en témoignent les prises de poids et les rétentions; malgré le maintien de cet anabolisme, les dépenses énergétiques n'augmentent pas et demeurent au même niveau que pendant les 12 premiers jours de la gravidité, c'est-à-dire pendant la période qui précède les interventions. Ces animaux se comportent donc toujours comme des progestantes, tant du point de vue croissance que sur le plan des échanges énergétiques et matériels.

Il apparaît donc que l'élévation des dépenses énergétiques observée au cours de la deuxième partie de la gravidité est le fait du métabolisme propre des fœtus et de leurs exigences. Par contre, au cours de la progestation ou après dissociation fœto-placentaire, la ratte réalise des gains pondéraux très appréciables, portant notamment sur son « capital » protéique, sans variations concomitantes des dépenses caloriques. Ceci revient à dire que le coût énergétique de l'anabolisme gravidique et des gains propres que réalise la mère est remarquablement faible ou, autrement exprimé, que les synthèses de la gravidité se font avec un rendement énergétique maximal.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle E. DROUCHEAU.

(2) G. BOURDEL et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 552.
(3) O. CHAMPIGNY, G. BOURDEL et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1664.
(4) V. J. HARDING, *Physiol. Rev.*, 5, 1925, p. 279.
(5) M. KLEIBER, H. H. COLE et A. H. SMITH, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 22, 1943, p. 170.
(6) I. SANDIFORD et T. WHEELER, *J. Biol. Chem.*, 62, 1924, p. 329.
(7) I. SANDIFORD, T. WHEELER et W. M. BOOTHBY, *Amer. J. Physiol.*, 96, 1931, p. 191.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *L'action de la quinoline sur les mitoses de segmentation.* Note (*) de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

La quinoline fait disparaître très rapidement les fibres de l'aster et du fuseau sans modifier la position équatoriale des chromosomes. Les centrosphères sont dissociées et entourées d'une couronne de vésicules d'hydratation; d'autres vésicules se forment autour des chromosomes. Ceux-ci évoluent cependant en caryomères, qui peuvent rester équatoriaux et, dans ce cas, les centres cellulaires ne se divisent pas.

L'action de la quinoline sur l'appareil achromatique et les chromosomes s'exerce sur la cellule végétale [(1), (2), (3)] et animale [(4), (5)]. Agissant en solution saturée sur les œufs en segmentation de *Triturus helveticus* Raz. et de *Pleurodeles Waltlii* Michah., suivant nos méthodes [(6), (7), (8)], elle apparaît comme le plus rapide et le plus actif des antimitotiques utilisés au voisinage de leur seuil de toxicité (elle agit plus vite que l'hydrate de chloral à 1/50, que la podophylline saturée, que le phényluréthane saturé, que la patuline à 1/500; cette dernière est relativement plus toxique).

L'action d'une solution saturée de quinoline sur l'œuf à deux, quatre ou huit blastomères est visible après 5 mn, constante après 10 ou 15 mn, totale après 45 mn à 1 h. Les images observées peuvent être analysées de la façon suivante :

1° L'effacement des fibres du fuseau à la métaphase précède les altérations de la centrosphère (10 mn, *fig.* 1); quand celle-ci commence à se dissocier, l'équateur du fuseau s'étrangle (15 mn, *fig.* 2) et se dissocie à son tour en se vésiculisant (*fig.* 3). Si l'action commence à s'exercer à l'anaphase, les altérations sont nettement moins accentuées tout au début : ceci est une loi générale qui s'applique à tous les autres antimitotiques. La défibrillation a pour conséquence la formation d'une zone hyaloplasmique bien délimitée par rapport au vitellus, d'aspect aréolaire ou réticulaire, colorée par le bleu de méthyle ou le bleu d'aniline (*fig.* 1, 4, 5, 8 et 9).

2° Les centrosphères subissent rapidement, mais plus tard que les fibres du fuseau, des altérations caractéristiques : elles deviennent granuleuses et hétérogènes, se dissocient par leur périphérie (*fig.* 2 et 3), puis jusqu'en leur centre (*fig.* 4, 5, 6 et 9); elles s'entourent de vésicules d'hydratation formant une auréole claire (*fig.* 3, 5, 6 et 9). Au début elles ne diminuent pas de volume (*fig* 3 et 5). En général à l'anaphase et à la télophase elles sont moins dissociées, plus petites et plus denses, avec une auréole vésiculaire plus réduite et moins nette (*fig.* 8).

Une autre zone de vésicules claires entoure aussi les chromosomes équatoriaux (*fig.* 7). Partout où il y a régression des synthèses de fibrilles il peut y avoir hydratation, mais surtout aux pôles et à l'équateur.

3° Ces anomalies ne changent pas et même rendent plus apparents les rapports respectifs des centrosphères et de l'appareil nucléaire à la métaphase : malgré la disparition des fibres du fuseau, les chromosomes restent étalés dans le plan équatorial avec leurs centromères tournés vers l'axe mitotique comme normalement, ils sont entourés de leur couronne de vésicules (*fig.* 7); les centrosphères restent, pendant 30 mn au moins, à une certaine distance de ce plan : *la répulsion des chromosomes métaphasiques par les centres cellulaires continue donc à s'exercer malgré la disparition des fibres.* On ne peut désormais faire jouer un rôle à celles-ci dans l'équilibre équatorial, comme le voudraient certaines théories de la mitose. D'autre part il ne s'agit pas d'un effet de fixation, car ces chromosomes évoluent en caryomères télophasiques, sans quitter leur position équatoriale et sans se rapprocher des centres, au début tout au moins (*fig.* 8) : l'équilibre n'est donc pas dû à leur état particulier de condensation. Il faut noter que lorsque ce dernier phénomène se produit *les centrosphères ne sont pas divisées avant la télophase,* comme normalement. L'équilibre équatorial est donc indépendant à la fois des fibres achromatiques et de l'évolution des chromosomes, *mais non de l'état de division du centre cellulaire.*

4° La position des sphères par rapport aux noyaux change quand ceux-ci tendent à évoluer vers la prophase : elles s'en rapprochent alors et se collent à eux, à la différence de ce qui se passe normalement (*fig.* 10). L'incorporation dans le noyau de cytoplasme d'origine fusoriale à la télophase, fait déduit de nombreuses observations personnelles antérieures, n'est certainement pas étrangère à ce phénomène; d'ailleurs elle est confirmée par les travaux cytochimiques de Richards [9].

5° En outre il peut y avoir un certain degré d'agglutination primitive des chromosomes (« stickiness », *fig.* 3). Enfin toutes ces anomalies de l'appareil achromatique, malgré leur gravité, sont *réversibles* assez rapidement, notamment la dissociation des sphères et c'est plus tard seulement qu'apparaîtront les lésions et ruptures des chromosomes.

L'inhibition préférentielle de la fibrillation à la métaphase peut s'expliquer de diverses façons :

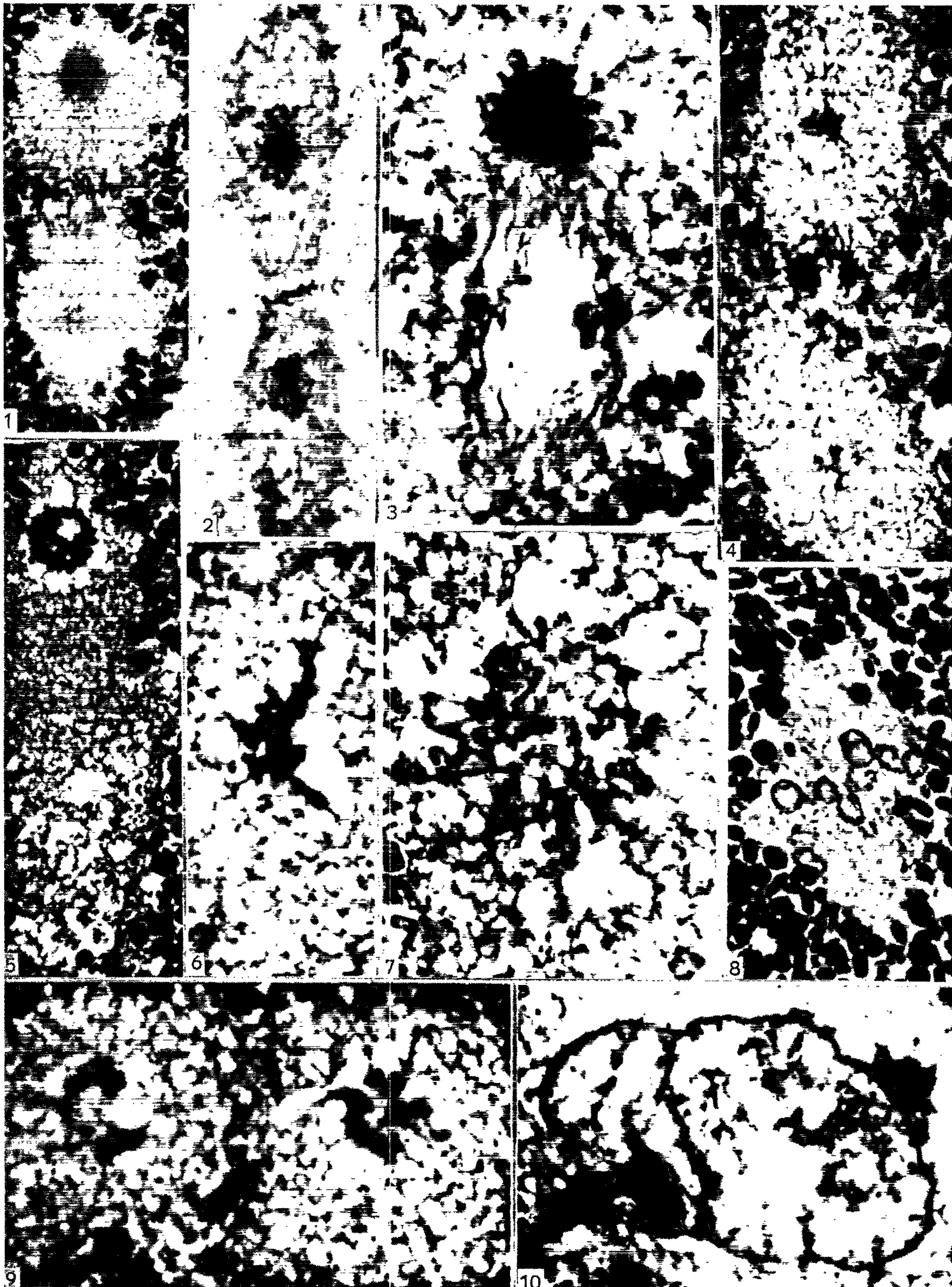
a. la perméabilité de la membrane est augmentée;

b. le volume de cytoplasme occupé par les fibrilles (fuseau et petits asters) étant moindre pendant la première partie de la mitose, la défibrillation y est plus rapidement efficace [10];

c. à l'anaphase le matériel de la sphère est assez abondant pour être employé immédiatement dans la construction d'un volumineux aster : il ne s'agirait que d'un transfert de molécules volumineuses et non de nouvelles liaisons intermoléculaires.

Explication des figures.

Œufs de *Triturus helveticus* Raz. traités 10 mn (*fig.* 1), 15 mn (*fig.* 2, 3, 4, 5, 7, 9 et 10), 30 mn (*fig.* 6 et 8). Explications dans le texte.


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Les images observées sur les coupes colorées au début de l'action de la quinoline sont si caractéristiques qu'on les distingue très facilement de celles obtenues avec les autres antimitotiques agissant dans des conditions analogues. Doit-on en conclure que cette action est *qualitativement différente ?* Il semble que la rapidité de pénétration dans la cellule suffise à expliquer cette différence, sans recourir à une hypothèse inutile : en effet, dans certaines conditions, le chloral à 1/50 et la podophylline saturée donnent des images qui se rapprochent de celles observées ici.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) J. H. TJIO et A. LEVAN, *Anal. Estacion exp. Aula Dei*, 2, 1950, p. 21.
(2) S. AVANZI, *Caryologia*, 6, 1954, p. 128.
(3) A. MILOSSKY, *Caryologia*, 12, 1960, p. 439.
(4) R. PARMENTIER et P. DUSTIN, *Nature* (Londres), 161, 1948, p. 527.
(5) J. H. TJIO et A. LEVAN, *Lunds Univ. Arskrift*, 50, 1954, p. 1.
(6) P. SENTEIN, *Pathol. et Biol.*, 9, 1961, p. 445.
(7) P. SENTEIN, *Acta Anatom.*, 49, 1962, p. 297.
(8) P. SENTEIN, *Chromosoma*, 13, 1962, p. 67.
(9) B. M. RICHARDS, *The Cell Nucleus*, Butterworths, Londres, 1960, p. 138.
(10) P. SENTEIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3130.
(11) P. SENTEIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 547 et 709; *C. R. Assoc. Anat*, 47, 1962, p. 737.

(*Laboratoire de Biologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

BIOLOGIE. — *Influence des facteurs saisonniers sur la réalisation de la puberté au sein d'une population de* Carcinus mænas *L. des côtes de la Manche.* Note (*) de Mlle **Noëlle Demeusy**, présentée par M. Louis Fage.

Un travail statistique récent (1) nous a permis de suivre, au cours d'une année entière, l'activité sexuelle orvarienne d'une population de *Carcinus mænas* L. [Luc-sur-Mer (Calvados)]. Des nombreux examens morphologiques nécessités par ce travail et d'une étude biométrique en cours, se dégagent certains faits relatifs à la réalisation des caractères pubéraux chez les femelles de cette population. Ils feront l'objet de la présente Note.

Ainsi qu'à Roscoff (Finistère) ou à Sète (Hérault), les femelles du Crabe *Carcinus mænas* de Luc-sur-Mer présentent une taille variable au moment de leur passage de l'état juvénile à l'état adulte. Cela se traduit graphiquement, à cette étape de leur croissance, par un certain chevauchement d'individus impubères et d'individus adultes (2). Pour une taille donnée, les femelles peuvent se présenter, soit encore sous l'aspect juvénile, soit au contraire déjà sous la forme adulte.

Or, au sein de la population du lieudit « Quillot » de Luc-sur-Mer, on constate que cette zone de bimodalité morphologique des femelles est elle-même susceptible de se déplacer avec les saisons. Autrement dit, selon les périodes de l'année, l'établissement de l'état pubéral externe peut atteindre plus ou moins précocement les individus femelles.

— Au printemps (mars, avril, mai), le chevauchement intéresse les femelles à partir d'une longueur céphalothoracique de 12 mm jusqu'à 16 ou 18 mm. Les plus grandes femelles impubères ont donc 16 à 18 mm de long, les plus petites femelles adultes récoltées n'ont pas plus de 12 mm. La morphologie adulte s'établit donc, sinon très tôt dans la vie de l'animal, du moins pour une taille très faible. A cette époque de l'année, les toutes premières femelles adultes proviennent uniquement de femelles juvéniles, dont la date de mue reste à préciser. C'est également au printemps que se situe la période de ponte la plus intense de ces individus (1). Un faible pourcentage de pubertés incomplètes (élargissement abdominal peu important, soies marginales peu développées) est observé.

— Dès le début de la saison d'été (juin-juillet), la bimodalité se déplace et se situe entre 18 et 24 mm de longueur céphalothoracique. Les plus petites femelles adultes ont à cette époque deux origines différentes : les unes sont fournies par la mue des femelles correspondantes de printemps, les autres par la mue d'individus juvéniles. Les très petites femelles adultes (12 mm) observables au printemps ne se trouvent donc pas remplacées, l'établissement de la puberté morphologique atteignant cette fois l'animal à une taille supérieure. On observe, d'autre part, un fort

pourcentage de réalisations pubérales incomplètes. De telles limites de la bimodalité se maintiennent pratiquement jusqu'en novembre. Pendant l'hiver, un très léger décalage intervient. Il concerne plus particulièrement la taille des dernières femelles juvéniles qui ne dépasse pas alors 21 mm.

Discussion. Conclusion. — Le déplacement de la zone de bimodalité relative à l'établissement de la puberté constitue un des caractères biologiques essentiels qui nous a permis de considérer les représentants de deux populations (méditerranéenne et atlantique) de ce Crabe comme appartenant à deux races différentes ([3]).

Chez *Carcinus mænas* de l'étang de Thau [variété *mediterranea* de C. Almaça ([4])], la maturation génitale et l'apparition des caractères adultes ([2]) se font à une taille inférieure de l'animal par rapport à celle des individus de la variété *mænas* des eaux de la Manche. L'étude, dans leur milieu respectif et à des époques de l'année comparables, du développement post-embryonnaire individuel d'un certain nombre de femelles a montré que cette « avance » des représentants méditerranéens provenait à la fois d'un développement plus rapide (délais d'intermue plus brefs, accompagnés de taux de croissance plus faibles) et d'un nombre moins élevé d'exuviations.

Or, il est bien connu que la maturité génitale plus précoce dans la vie de nombreuses espèces de Vertébrés méridionaux entraîne une modification de leur croissance. Elle explique les tailles limites plus faibles atteintes par les populations de ces régions comparées à celles des populations septentrionales. Dans le cas du Crabe *Carcinus mænas*, c'est peut-être la physiologie ovarienne, antérieure à la maturité elle-même, qui est responsable des modifications de croissance. Il semble d'ailleurs qu'il s'agisse là d'un phénomène régi par des facteurs génétiques.

On peut tenter d'appliquer le même schéma explicatif à l'apparition plus ou moins précoce des caractères adultes au sein de la population femelle de Luc-sur-Mer. Il existe en effet, selon les périodes de l'année, une certaine corrélation entre la taille des individus atteints par les caractères sexuels secondaires de la puberté et leur comportement physiologique : la saison d'été correspond à la période de mue générale de la population, le printemps à la période principale de ponte des jeunes femelles adultes. Il semble donc que la croissance somatique, favorisée dès l'approche de l'été jusqu'au début de l'hiver, retarde la réalisation de la morphologie adulte. L'activité génitale sans doute favorisée en hiver en permettrait au contraire une réalisation plus hâtive. Ainsi, l'emprise de la sexualité, beaucoup plus forte à un moment de l'année qu'à l'autre, agirait déjà sur l'animal juvénile, et pourrait décider de la nature de la mue subie.

Rappelons ici que lorsque l'ablation des pédoncules oculaires chez des femelles juvéniles intervient en favorisant la croissance somatique, elle empêche l'apparition de certains caractères adultes [([2]), ([5])].

En conclusion, des individus, bien que parvenus à une étape parfaitement caractérisée de leur développement, et prélevés aussi bien au sein d'une même population que dans deux populations différentes, n'en restent pas moins, dans les deux cas, compte tenu de l'influence de facteurs d'ailleurs variés, des individus non physiologiquement comparables. Ils peuvent en particulier présenter des divergences non négligeables dans leur processus de croissance. Nous avons déjà fait (1) des constatations pratiquement du même ordre chez les femelles parvenues à l'état adulte.

La méconnaissance des comportements physiologiques variables présentés, dans les conditions naturelles, par des animaux habituellement considérés comme comparables du fait de leur appartenance à une même grande étape de leur vie, pourrait expliquer les apparentes contradictions qui se dégagent de la comparaison de certains résultats expérimentaux obtenus chez ce Crabe.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4095.

(2) N. Demeusy, *Arch. Zool. exp. gén.*, 95, n° 3, 1958, p. 253-491.

(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1203.

(4) *Revista da Faculdade de Ciências de Lisboa*, 2e série C, 3, fasc. 2, 1961, p. 137-153.

(5) G. Cornubert, N. Demeusy et A. Veillet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1405.

BIOLOGIE MARINE. — *Description du mâle de* Selioides bocqueti *nov. sp., Copépode Cyclopoïde parasite de l'Aphroditidæ* Scalisetosus assimilis *Mac Intosh.* Note de M. **Yves Carton**, présentée par M. Louis Fage.

Le mâle d'une nouvelle espèce de *Selioides*, récoltée à Roscoff sur *Scalisetosus assimilis* Mac Intosh, Aphroditidœ commensal d'*Echinus esculentus* L., est décrit et comparé à celui de *S. bolbrœi* Levinsen.

Bien que notre connaissance des Copépodes parasites d'Annélides ait notablement progressé au cours de ces dernières années grâce à la découverte et à l'étude détaillée de genres nouveaux, de nombreuses formes décrites par des auteurs anciens n'ont jamais été retrouvées et ne sont connues que par des diagnoses et des illustrations insuffisantes, voire partiellement erronées. Tel est notamment le cas pour les genres *Selius* Kröyer ([1]) dont l'unique espèce, *S. bilobus* Kröyer, parasite de *Lepidonotus squamatus* L., a été décrite en 1837, et *Selioides* Levinsen, dont on connaissait jusqu'ici deux espèces de mers froides : *S. bolbrœi* Levinsen ([2]), 1878 [= *Cancerina confusa* T. Scott ([3]), 1900, ?], parasite groenlandais d'*Harmothoë imbricata* L. et *S. tardus* Gravier ([4]), 1912, définie à partir d'un unique exemplaire récolté dans l'Antarctique sur *Hermadion rouchi* Gravier, 1911 (= *Hermadion ferox* Baird, 1865).

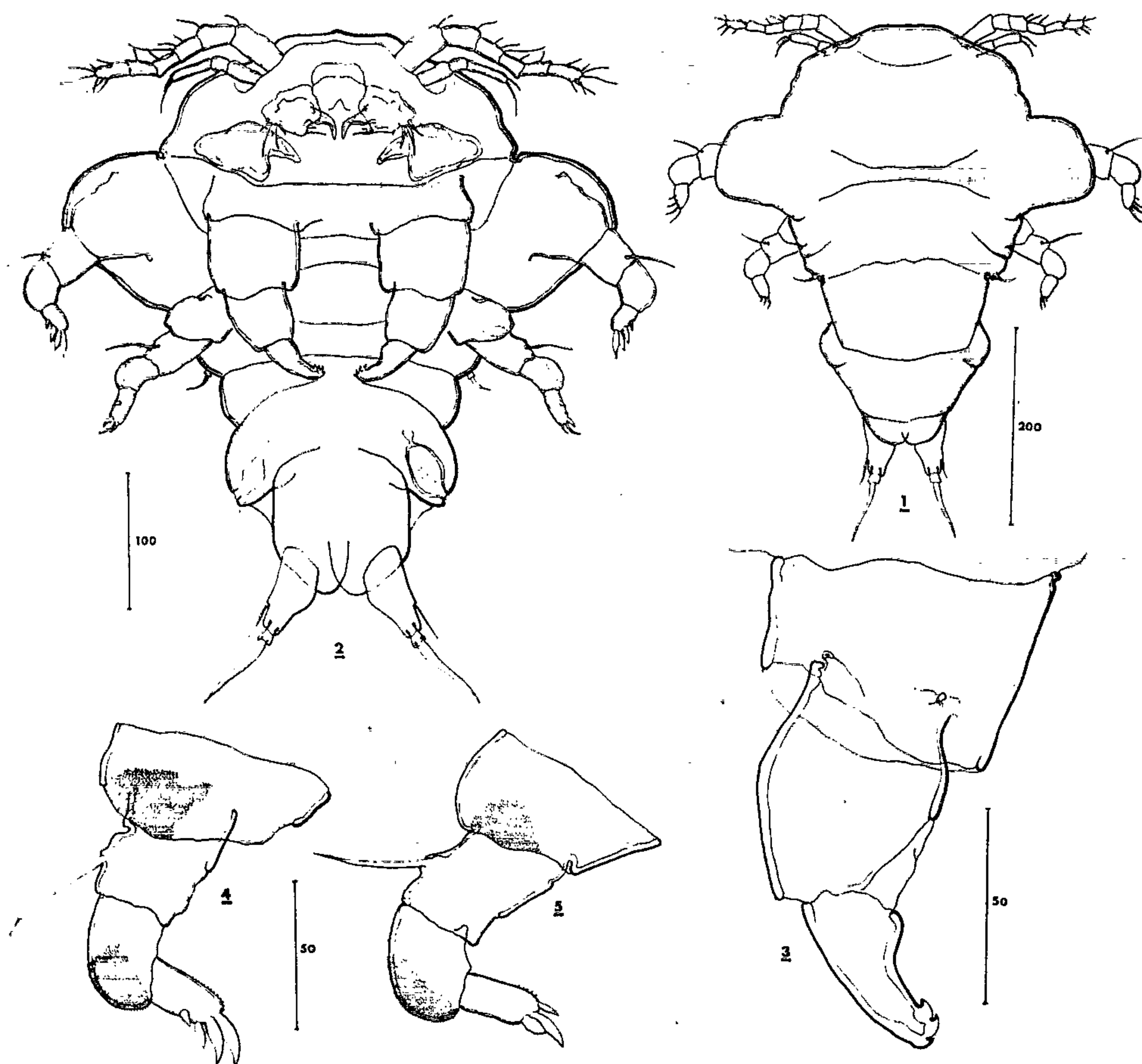
Il est possible, comme le suggérait Gravier, que les genres *Selius* et *Selioides* appartiennent à une même famille. Il serait cependant prématuré de l'affirmer d'après la seule comparaison des femelles de ces deux genres; or, on ne connaît jusqu'ici, et de façon encore sommaire, que le mâle de *S. bolbrœi*, observé par Levinsen.

Au cours d'un séjour à Roscoff, durant l'été 1962, j'ai pu récolter, sur 106 *Scalisetosus assimilis* Mac Intosh, Aproditidæ commensal d'*Echinus esculentus* L., 16 femelles d'un Copépode parasite qui doit, sans aucun doute, être intégré dans le genre *Selioides*. Les caractères de ces femelles permettent d'affirmer qu'il s'agit d'une espèce nouvelle que je propose de nommer *Selioides bocqueti* n. sp., dédiée au Professeur C. Bocquet. Deux des femelles observées portaient, accroché à leur partie postérieure, un mâle. En outre, sept exemplaires juvéniles ont été recueillis. L'étude détaillée de l'ensemble de ce matériel fera l'objet d'un prochain Mémoire, mais, en fonction de son intérêt systématique, je donnerai ci-dessous la description du mâle de ce parasite nouveau, en insistant seulement sur les caractères qui le différencient de la femelle.

Longueur totale (soies furcales exclues) : 460 μ environ.

Dorsalement, la région antérieure du corps (*fig.* 1) ne présente que des traces de lignes segmentaires; il n'y a de véritable articulation qu'entre le thorax et l'abdomen. Par contre, la segmentation est remarquablement nette sur la face ventrale (*fig.* 2) : le métamère correspondant aux maxillipèdes est distinct du bloc céphalique; les quatre métamères thoraciques

sont bien individualisés, les trois premiers seulement portant chacun une paire d'appendices; ils diminuent régulièrement de largeur vers la partie postérieure, le premier, en particulier, présentant latéralement de véritables ailerons arrondis. L'urosome réduit n'est formé que de deux segments : le premier, ou segment génital, est très reconnaissable par sa forme évasée; le deuxième ou segment anal, moins large que le précédent,



Selioides bocqueti n. sp., mâle.
1, vue d'ensemble, face dorsale; 2, vue d'ensemble, face ventrale; 3, maxillipède; 4 et 5, P 1 et P 2.
(L'échelle des figures est exprimée en microns.)

porte à son extrémité postérieure la paire de rames caudales; chacune de ces rames, ornée sur son bord externe d'une courte soie, se prolonge par une forte soie furcale, nettement renflée près de son point d'insertion.

Les mandibules, maxilles antérieures et maxilles postérieures sont identiques à celles de la femelle. Les maxillipèdes (*fig.* 3), remarquablement développés, servent au mâle à s'agripper à la partie postéro-ventrale de la femelle; ils sont constitués de trois articles, le premier, plus large que long et le deuxième, plus allongé et de forme ovale, étant très puissants,

le troisième ayant la forme d'un gros crochet dont le bord distal interne est garni de trois fortes denticulations légèrement recourbées vers l'avant. Les deux premières paires de pattes thoraciques (*fig.* 4 et 5) ont la même structure uniramée et sont ornées de façon semblable, la seule différence résidant dans le nombre de soies terminales de l'article distal. Les pattes thoraciques de la troisième paire, réduites à une soie fixée sur un petit mamelon chitineux, s'insèrent sur le bord latéro-dorsal du troisième segment thoracique. Le quatrième segment thoracique ne porte aucun appendice.

Discussion systématique. — La comparaison des mâles de *S. bocqueti* et *S. bolbrœi* (le mâle de *S. tardus* restant inconnu) révèle des différences morphologiques notables.

La taille est nettement plus faible chez *S. bocqueti* : 460 μ au lieu de 750-1000 μ. L'élargissement du corps au niveau du segment thoracique porteur des P 1 est beaucoup plus prononcé chez l'espèce roscovite. Mais la différence la plus remarquable réside dans la segmentation du corps qui demeure très marquée, du moins ventralement, chez *S. bocqueti*, ce qui permet d'affirmer que les appendices de fixation du mâle sur la femelle, ainsi que leurs homologues chez la femelle, représentent les maxillipèdes et non pas les P 2, comme le pensaient Levinsen et Gravier.

Quant aux pattes thoraciques des deux premières paires, elles conservent chez *S. bolbrœi* une structure biramée sûrement primitive, alors qu'elles sont uniramées chez *S. bocqueti*; cependant, il subsiste chez cette dernière espèce une P 3 rudimentaire qui, d'après Levinsen, ferait défaut à *S. bolbrœi*.

Enfin, l'ornementation furcale de *S. bolbrœi*, avec quatre soies et une forte épine, est nettement plus riche que celle du parasite de *Scalisetosus*.

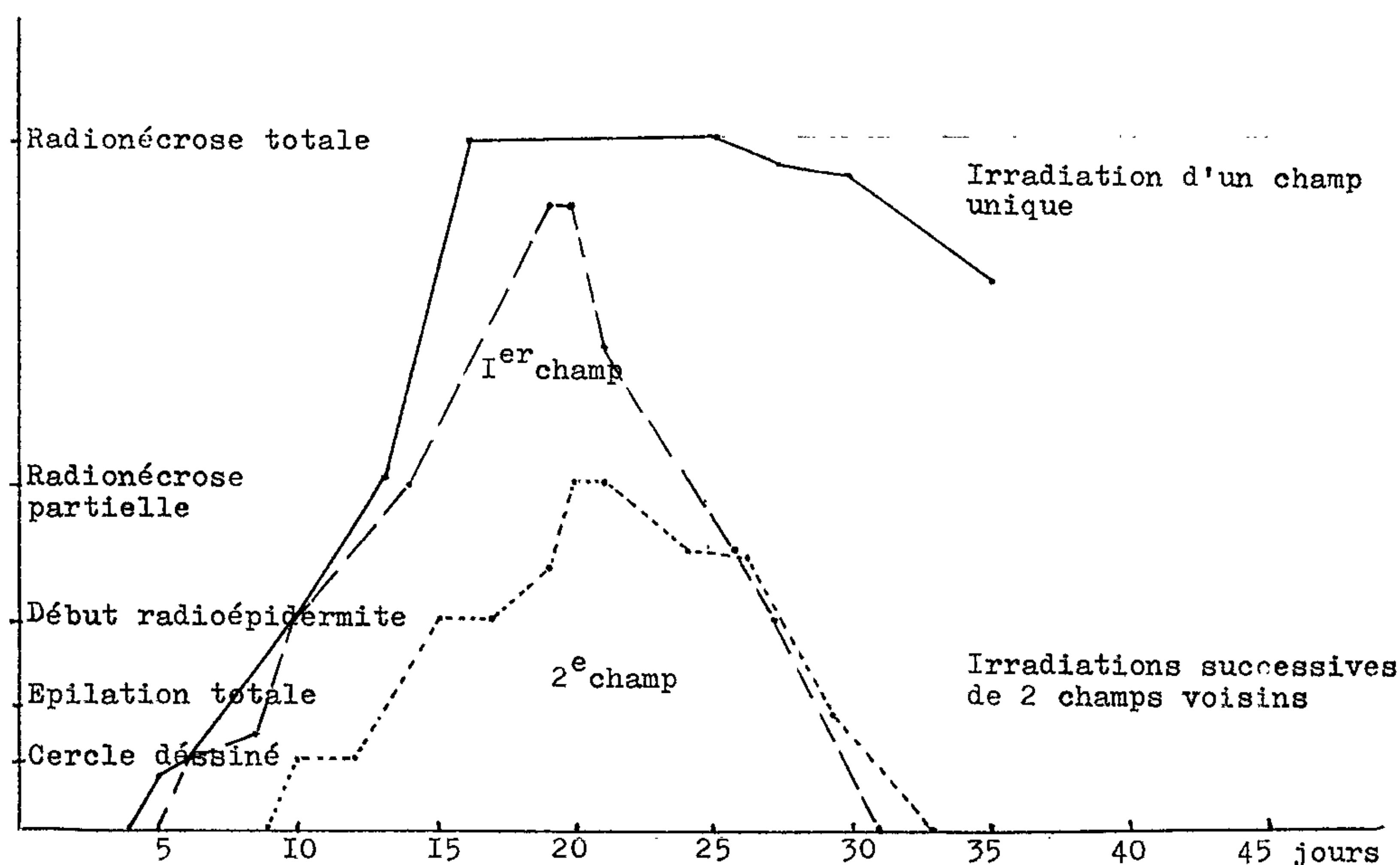
(1) KRÖYER, *Naturhistorisk Tidsskrift*, 1, 1837, p. 476-500.
(2) LEVINSEN, *Videnskab. Meddel. Nat. Foren. Kjöbenhavn*, 3, 1878, p. 351-380.
(3) T. SCOTT, *Rep. Fish. Board Scotland*, 19, 3, p. 235-281.
(4) CH. GRAVIER, 2e *Exp. Ant. Française*, 1908-1910, Paris, 1913, p. 27-78.

(*Laboratoire maritime, Luc-sur-Mer, Calvados.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Caractéristiques de la radiovaccination cutanée.* Note de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomécourt**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'effet de radiovaccination, obtenu par la succession de deux irradiations administrées avec un intervalle de cinq jours sur deux champs cutanés différents, est encore plus manifeste quand la dose d'irradiation devient très élevée. La condition essentielle réside dans l'intervalle de quelques jours qui doit séparer les deux irradiations.

Il a été montré (1) que deux irradiations, effectuées à quelques jours d'intervalle sur deux champs cutanés différents, entraînent l'apparition, dans le sang, d'un facteur de restauration. Ce dernier diminue les effets de chacune des irradiations et provoque la régression rapide des lésions dans l'un et l'autre des champs irradiés. Les expériences sur le Rat et sur le Lapin comportaient l'administration d'une dose de 3 500 r sur chacun des champs circulaires de 2 cm de diamètre. Si la dose de rayonnement est augmentée jusqu'à 5 000 et 7 000 r, les radiolésions du témoin deviennent très importantes, ce qui rend plus manifeste l'effet de radiovaccination consécutif à la combinaison des deux irradiations.



Administration de 5 000 r sur un champ cutané d'un diamètre de 2 cm.

En traits pleins, l'évolution des radiolésions chez les témoins qui ont reçu l'irradiation d'un seul champ cutané; vers le 13e jour, la radioépidermite est totale.

En traits pointillés ou hachurés, chez les animaux qui ont subit l'irradiation de deux champs cutanés voisins avec un intervalle de 5 jours, l'évolution du premier champ s'atténue presque aussitôt après l'irradiation du deuxième champ. Le deuxième champ ne présente que des radiolésions de peu d'importance. Par la suite, les radiolésions des deux champs régressent rapidement.

1. Vingt rats subissent l'administration de 5 000 r sur un champ cutané d'un diamètre de 2 cm, situé sur le flanc droit. Dix animaux servent de témoins, les dix autres subissent, après un délai de 5 jours, la même irradiation sur le flanc gauche. Chez les témoins, vers le 13e jour, la radioépidermite est totale avec élimination du cercle de peau irradié (courbe). Chez les animaux soumis à la double irradiation, on constate, aussitôt après la deuxième irradiation, une diminution des lésions dans le premier champ irradié; bien avant d'atteindre la radioépidermite, les lésions régressent rapidement. En même temps, le second champ irradié ne présente que quelques points de radionécrose qui régressent rapidement. Nous savons, d'autre part, que cet état de radiovaccination persiste pendant plusieurs semaines, en rendant insignifiantes les lésions d'irradiations cutanées ultérieures. Il s'agit d'un phénomène général, intéressant tout l'organisme et dépendant d'un facteur de restauration présent dans le sang et transmissible par celui-ci. L'injection du sérum correspondant assure la guérison d'un animal neuf qui vient de subir une irradiation cutanée.

Ce facteur général est lié à une activité particulière du DNA, dont l'activité synthétique a été déclenchée par le stimulus consécutif aux deux irradiations.

Les mêmes phénomènes s'observent d'une façon aussi manifeste quand la dose d'irradiation atteint la valeur de 7 000 r.

2. Le facteur essentiel réside dans l'intervalle de quelques jours qui doit séparer les deux irradiations. Si ces dernières étaient pratiquées simultanément, les radiolésions évolueraient avec une gravité accrue. Dans ce dernier cas le phénomène est alors comparable à la diminution de l'activité mitotique dans l'épiderme d'un mammifère chez lequel on a provoqué, au moyen de la neige carbonique, plusieurs foyers simultanés de nécrose [2]; il existe donc une solidarité entre l'évolution de plusieurs foyers de nécrose, quand ils sont provoqués *simultanément* [3].

Au contraire, le stimulus d'une deuxième irradiation entraîne, quand elle est pratiquée après un intervalle de plusieurs jours, l'apparition du facteur de restauration, ce qui va changer totalement l'évolution des lésions.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1339.
(2) R. Bassleer, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 916.
(3) M. Chevremont, *Notions de Cytologie et Histologie*, Liège, 1960.

CHIMIE BIOLOGIQUE THÉORIQUE. — *Spectres de fluorescence de divers antiamibiens naturels et d'éventuels substituts thérapeutiques.* Note (*) de M. CLAUDE VIEL, présentée par M. Robert Courrier.

Vers pH 1 et 5, étude des spectres de fluorescence visible de l'émétine, de la céphéline, de la conessine, de la glaucarubine et de divers composés de synthèse utilisés en thérapeutique ou préparés dans ce but. Les analogies observées sont limitées aux cas dans lesquels les molécules étudiées présentent des analogies chimiques, par exemple un noyau benzénique orthodiméthoxylé commun.

En 1953, D. Bertrand ([1]) a montré qu'il était possible de trouver, d'une part, des couples de substances présentant des activités biologiques comparables, des spectres de fluorescence visible identiques ou très voisins et de formules chimiques très différentes; d'autre part, des substances ayant des formules chimiques presque semblables et des différences de spectres de fluorescence visible et de propriétés biologiques.

Si cette conclusion semblait corroborée par différents exemples trouvés par l'auteur [([1]), ([2])] dans des séries chimiquement très diverses (carbures cancérigènes, antibiotiques, alcaloïdes naturels et substances de synthèse), une grande circonspection s'imposait étant donné ce que nous savons sur la nature du phénomène de fluorescence. Il est maintenant bien admis que la fluorescence visible d'une molécule organique est liée à certaines particularités structurales des systèmes conjugués qui s'y trouvent présents ([3]), à des groupements « fluorogènes », capables de restituer une partie de l'énergie des radiations absorbées.

Il semble donc peu plausible que des groupes de substances de structures chimiques totalement différentes et ne possédant pas les mêmes systèmes conjugués présentent des spectres de fluorescence visible identiques, alors que ces spectres sont nettement différents pour les solutions aqueuses de méthyl-2 hydroxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine et pour la méthyl-2 dihydroxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine. Bien que les actions pharmacologiques de ces deux composés soient elles-aussi différentes (et même antagonistes), la généralisation d'une telle relation paraît peu compatible avec l'extrême complexité des phénomènes biologiques et de leurs rapports avec les propriétés physicochimiques.

Hormis un unique mémoire, aucune étude n'a été poursuivie dans ce domaine, et les seuls renseignements que nous ayons trouvés ont été publiés dans un but analytique et non en vue de vérifier cette précieuse hypothèse qui, si elle se trouvait confirmée, ouvrirait aux chercheurs un vaste champ d'investigations d'une rare fécondité.

D'après des travaux analytiques récemment publiés, il semble bien que la seule présence d'un groupement triméthoxybenzoyle conditionne la fluorescence du grand nombre de composés à activité réserpinique étudiés

par R. P. Haycock, P. B. Sheth et W. J. Mader ([4]) ($\lambda_{\text{fluoresc. max.}} = 360$ mμ). Il en est de même pour le système conjugué des phénothiazines dans des conditions qui aboutissent ou non à l'oxydation de la molécule ($\lambda_{\text{fluoresc. max.}}$ entre 450 et 475 mμ) ([5]).

Dans cette note nous relatons les résultats obtenus à deux pH différents (environ 1 et 5), pour une série d'antiamibiens naturels : émétine, céphéline, glaucarubine, conessine et pour toute une série de composés bis-isoquinoléiques préparés dans notre laboratoire.

Les spectres de fluorescence dans le visible ont été déterminés sur un spectrofluorescimètre Aminco-Bowman, appareil spécialement conçu pour la détermination de très faibles fluorescences dans la région qui s'étend des limites de l'ultraviolet au proche infrarouge. Les concentrations des solutions mères étaient, au départ, de 1000 μg/ml. Bien souvent, tombant en dehors des limites de sensibilité de l'appareil, nous avons été obligé d'effectuer des dilutions successives à 100 μg/ml, voire même à 10 γ/cm³. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec une solution de sulfate de quinine à 1 μg/ml dans SO_4H_2 0,1 N.

Tous les spectres ont été enregistrés un quart d'heure environ après la dissolution; toutefois, pour la glaucarubine, nous avons attendu 2 h pour avoir une dissolution totale; un premier spectre a ainsi été obtenu, mais il est certain que la solution était le siège de réactions diverses, car l'équilibre de l'aiguille sur le cadran du galvanomètre n'était pas réalisé. Un très bon spectre a été enregistré 3 h après la mise en solution, l'équilibre étant quasiment parfait.

Pour faciliter la mise en solution, la glaucarubine avait été mise en suspension dans 1 ml d'alcool à 95°, préalablement soigneusement redistillé.

Nos résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau I.

A pH 1, si la conessine, la glaucarubine, et la phénanthroline-4.7 quinone-5.6 (« Entobex ») présentent chacun un maximum de fluorescence bien distinct, en revanche, tous les composés à structure bis-isoquinoléique dérivant de l'émétine par substitutions diverses ou coupures plus ou moins profondes réalisées dans la molécule montrent un maximum de fluorescence caractéristique à 460 mμ; la nicotinylcéphéline manifeste cependant une légère irrégularité avec un maximum à 470 mμ.

Pareillement, en ce qui concerne la position des maximums d'excitation, il faut noter que seules la glaucarubine ($\lambda_{\text{exc. max.}} = 320$ mμ) et la nicotinylcéphéline ($\lambda_{\text{exc. max.}} = 370$ mμ) se distinguent en ne présentant pas de sommet de fluorescence pour un maximum d'excitation situé entre 340 mμ (conessine) et 360 mμ (émétine et autres composés bis-isoquinoléiques).

Une élévation du pH de 1 vers 5 (dont on ne peut négliger l'influence lors d'une étude de la fluorescence de composés ionisables en milieu dissociant) entraîne un déplacement du spectre et une variation appréciable de l'intensité relative de fluorescence.

TABLEAU I.

Composés.	Résultats à pH 1,23. Activation maximale (mμ).	Fluorescence maximale (mμ).	Résultats à pH 4,65-4,70. Activation maximale (mμ).	Fluorescence maximale (mμ).
Quinine, sulfate	350	450	-	-
Conessine, HBr	340	670	330	660
Emétine, HCl	360	460	360	460
Céphéline, HCl	360	460	-	-
N-monochloracétylémétine, HCl	360	460	-	-
N-dichloracétylémétine, HCl	360	460	360	460
Nicotinylcéphéline, HCl	370	470	370	470
Bis-(diméthoxy-6'.7' tétrahydro-1'.2'.3'.4' isoquinoléyl-1')-1.3 isopropyl-2 propane HCl	360	460	360	460
(Tétrahydro-1'.2'.3'.4' diméthoxy-6'.7' propyl-1' isoquinoléyl-2')-1 (tétrahydro-1".2".3".4" diméthoxy-6".7" isoquinoléyl-1")-4 butane, dioxalate acide	360	460	-	-
(Diméthoxy-6'.7' dihydro-3'.4' isoquinoléyl-1')-1 (diméthoxy-6".7" butyl-2" dihydro-3".4" isoquinoléyl-1")-3 propane, iodure	360	460	-	-
Phénanthroline-4.7 quinone-5.6 (« Entobex »)	350	490	-	-
Glaucarubine (3 h après mise en solution)	320	640	-	-

Il ressort de nos résultats, que seule, la conessine présente un déplacement hypsochrome caractéristique tant pour le spectre de fluorescence que pour la longueur d'onde excitatrice ($\lambda_{\text{exc. max.}} = 330$ mμ et non plus 340 mμ; $\lambda_{\text{fluoresc. max.}} = 660$ mμ et non plus 670 mμ), l'émétine et les autres composés isoquinoléiques présentant seulement un accroissement de leur intensité de fluorescence.

Par ailleurs, il est tentant d'opérer le rapprochement entre le fait que le vératrole montre une bande de fluorescence visible à partir de 440 mμ, maximale vers 460-470 mμ (6) et les résultats obtenus pour l'émétine et plus généralement pour les diverses bis-isoquinoléines diméthoxylées étudiées qui, comme l'éther méthylique du gaïacol, ont des maximums de fluorescence à la même longueur d'onde; rapprochement qui permettrait d'avancer en conclusion l'hypothèse selon laquelle les fluorescences visibles de l'émétine, de la céphéline et des composés bis-isoquinoléiques apparentés sont bien liées à la présence du groupement vératryle dans leurs molécules.

En revanche, les résultats sont fondamentalement différents pour la conessine, la glaucarubine et l' « Entobex », sans analogies structurales.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1800.

([2]) D. BERTRAND, dans *Mécanique ondulatoire et Biologie moléculaire*, Réunions d'études et de mises au point sous la présidence de Louis de Broglie. éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1961, p. 49-70.

([3]) J. PERRIN, *Œuvres scientifiques*. Éditions du C. N. R. S., Paris, 1950, p. 327-338.

([4]) R. P. HAYCOCK, P. B. SHETH et W. J. MADER, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 48, 1959, p. 479-485.

([5]) T. J. MELLINGER et C. E. KEELER, *Analytical Chem.*, 35, 1963, p. 554-558.

([6]) J. K. MARSH, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 418-423.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue*
et *Laboratoire de Morphologie Expérimentale et d'Endocrinologie, Collège de France.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence constante des acides glucuronique et galacturonique dans les moûts de raisins et les vins.* Note (*) de MM. **Jacques Blouin** et **Émile Peynaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les acides glucuronique et galacturonique ont été signalés dans certains cas dans des raisins et des vins, comme des produits particuliers du métabolisme des moisissures ou de la dégradation des pectines [récemment par Rentschler et Tanner ([1]), Mme Dimotaki-Kourakou ([2])]. En réalité tous les vins normaux contiennent ces acides uroniques et l'utilisation de la chromatographie sur papier nous a permis de les caractériser avec certitude dans tous les moûts de raisins et les vins étudiés et de préciser leur concentration. Pour cette caractérisation, la totalité des acides organiques est d'abord séparée par fixation sur Dowex 2 sous forme formiate, puis éluée par l'acide formique 6 N ([3]). L'acide formique est éliminé par évaporation jusqu'à siccité; le résidu repris par l'eau est chromatographié. Il ne nous a pas été possible de réaliser la séparation des deux acides l'un de l'autre, ni sur résines échangeuses d'anions (Dowex 1, Dowex 2, Dowex 3), ni sur silice, ni par chromatographie sur couche mince avec le kieselgel, ni par chromatographie sur papier, malgré l'essai de très nombreuses techniques faisant varier le mode de migration du solvant, sa nature (alcools, phénol, acétate d'éthyle, bases organiques) ou l'imprégnation préalable du papier par des réactifs des fonctions aldéhydes (hydroxylamine, phénylhydrazine, semi-carbazide, phénylène-diamine, etc.) ou par des produits susceptibles de complexer les acides uroniques (sulfate de cuivre, chlorure de cobalt, molybdate d'ammonium, acide borique). On peut cependant obtenir une distinction approximative en utilisant le solvant isopropanol-pyridine-eau-acide acétique (8-8-4-1, v/v) ([4]) en chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 4, conditions dans lesquelles ces deux acides ont des R_f légèrement différents : acide glucuronique, 0,28 et acide galacturonique, 0,22, mais avec des taches allongées ne permettant pas une séparation parfaite lorsqu'ils sont mélangés. On utilise ensuite soit la révélation très spécifique des acides uroniques par le naphtorésorcinol en solution dans l'alcool acidifié par l'acide trichloracétique, en chauffant à 70-80°C (taches bleues sur fond rose), soit la révélation peu spécifique, mais légèrement différentielle, par le phtalate acide d'aniline en chauffant à 100-110°C (taches brunes rougeâtre pour l'acide glucuronique et brun jaunâtre pour l'acide galacturonique).

A l'aide de cette technique nous avons constaté la présence constante d'acides uroniques dans tous les moûts de raisins et les vins blancs de Bordeaux que nous avons examinés (environ 50 échantillons des récoltes 1961 et 1962) à des doses globales de 200 à 1000 mg/l environ. Le plus souvent on constate, par la hauteur et la coloration des taches, la présence

simultanée des deux acides à des doses approximativement du même ordre de grandeur. Ces teneurs sont confirmées par les dosages colorimétriques que nous avons réalisés en utilisant les principes des réactions de Tollens et de Dische. Dans le premier cas on colorimètre l'extrait éthéré du produit coloré en violet résultant de la condensation, à l'ébullition et en milieu chlorhydrique, du naphtorésorcinol avec les acides uroniques ou leurs dérivés ([5]). La réaction de Dische consiste en la condensation du carbazole avec les produits résultant du traitement des acides uroniques par l'acide sulfurique à l'ébullition : il apparaît une coloration rouge qui est colorimétrée ([6]).

Ces deux méthodes permettent seulement d'obtenir un « indice d'acides uroniques », l'acide glucuronique et galacturonique réagissant avec des intensités différentes, mais elles confirment les teneurs déterminées par chromatographie semi-quantitative.

La présence constante d'acides uroniques dans les moûts de raisins et les vins à des doses de 1 à 5 méquiv/l (et sans doute plus dans le cas de vendanges botrytisées ou riches en pectines et traitées aux enzymes pectolytiques) contribue à expliquer le déficit d'anions souvent constaté dans les bilans acidimétriques, les écarts de dosage des sucres réducteurs selon le procédé de défécation, le pouvoir dextrogyre élevé de certains vins et une certaine fraction des combinaisons encore inconnues de l'anhydride sulfureux dans les vins. En effet, pour 100 mg d'anhydride sulfureux libre, 1 méquiv d'acide glucuronique combine 2 à 3 mg d'anhydride sulfureux et 1 méquiv d'acide galacturonique en combine 5 à 6 mg. Il peut donc y avoir de 2 à 20 mg d'anhydride sulfureux combiné aux acides uroniques dans les vins blancs sulfités. Enfin ces deux acides existant à des teneurs de plusieurs centaines de mg/l doivent prendre place parmi les constituants normaux des vins.

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) H. Rentschler et H. Tanner, *Trav. Chim. alim. Hyg.*, 46, 1955, p. 200-208.

([2]) Mme V. Dimotaki-Kourakou, Communication personnelle.

([3]) R. Nordmann, B. Gauchery, J. P. du Ruisseau, Y. Thomas et J. Nordmann, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 1461-1471.

([4]) H. T. Gordon, W. Thornburg et L. N. Werum, *J. Chromatog.*, 9, 1962, p. 44-59.

([5]) P. Jarrige, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 1031.

([6]) Z. Dische, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 189-199.

(*Station agronomique et œnologique, Bordeaux.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Lipogenèse par le tissu adipeux* in vitro. *Utilisation des précurseurs acétate et pyruvate.* Note (*) de M[lle] **Annick Pascaud** et M. **Marc Pascaud**, présentée par M. Jean Roche.

L'incorporation du pyruvate-2-^{14}C est cinq fois plus importante que celle de l'acétate 1-^{14}C dans les acides gras synthétisés *in vitro* par le tissu adipeux périrénal du rat nourri à la tripalmitine. La comparaison des niveaux d'incorporation dans les acides gras particuliers suggère l'existence d'un mécanisme de synthèse spécifique de l'acide oléique.

D'après les expériences en équilibre isotopique de Pihl et coll. (1), seulement 25 % environ des acides gras endogènes du rat sont synthétisés à partir du précurseur acétate ou d'un dérivé en équilibre isotopique. Les acides néoformés dérivant dans l'organisme du glucose, le pyruvate apparaît comme un meilleur précurseur que l'acétate. En accord avec cette interprétation, Rose et Shapiro (2) ont observé une incorporation beaucoup plus importante de pyruvate que d'acétate dans l'ensemble des acides gras synthétisés *in vitro* par le tissu adipeux mésentérique du rat.

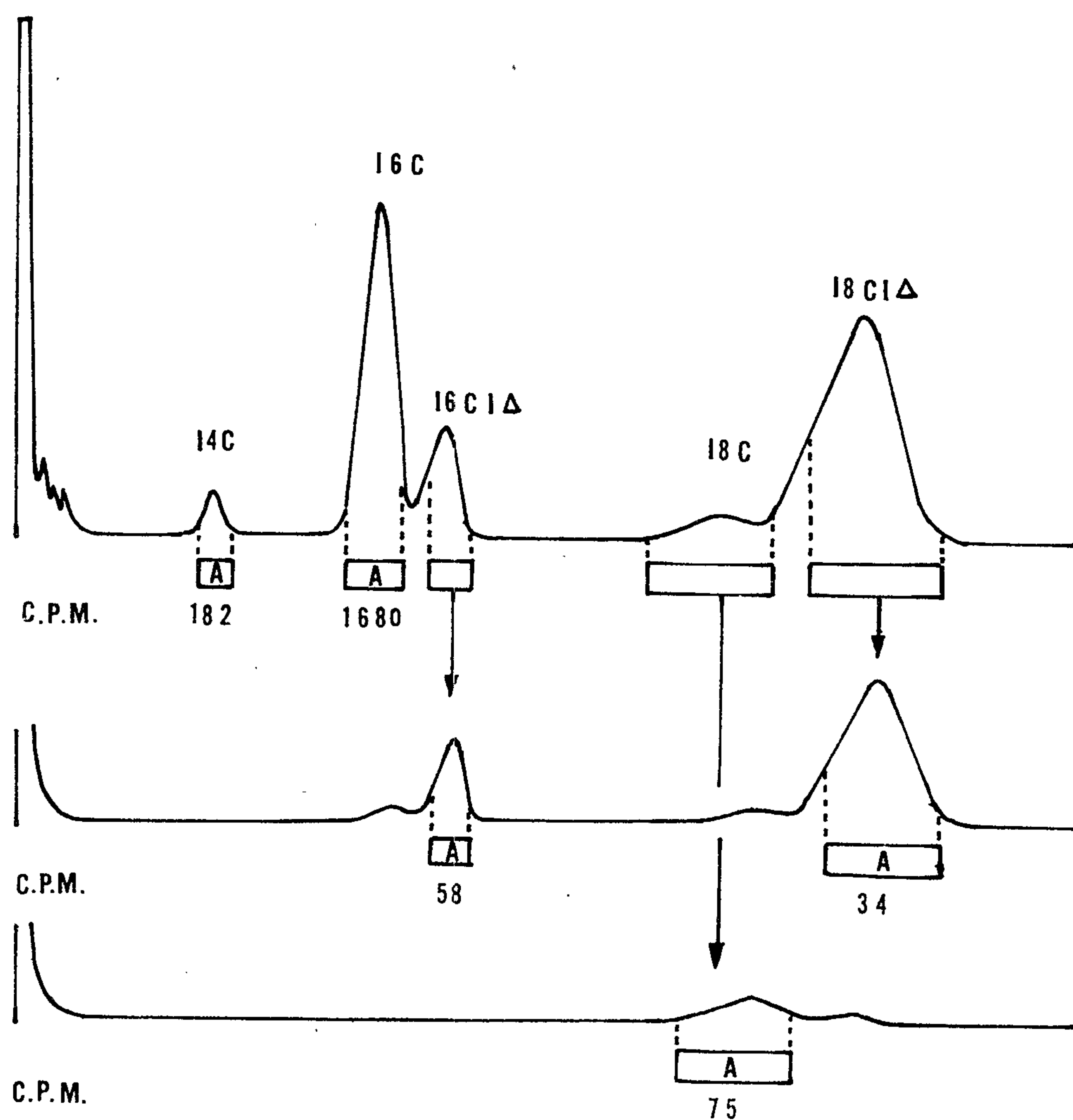
Il nous a paru intéressant d'étudier les parts respectives de ces deux précurseurs dans la synthèse des divers types d'acides gras, saturés et insaturés, étant donné l'éventualité de mécanismes différents de synthèse. Dans ce but, nous avons comparé les incorporations de l'acétate-1-^{14}C et du pyruvate-2-^{14}C dans les acides gras particuliers synthétisés par le tissu adipeux du rat *in vitro*. Afin de disposer de systèmes enzymatiques synthétisant activement les acides monoinsaturés, nous avons utilisé des rats soumis à un régime carencé en acides insaturés et adaptés à cette carence.

Partie expérimentale. — Après un mois de régime standard équilibré, les rats mâles Wistar reçoivent pendant neuf mois un régime à la tripalmitine où les graisses, comptant pour 20 % de l'apport calorique, sont entièrement saturées : acides palmitique, 95 %; myristique, 2 %. Bien que privés d'acide linoléique, ces rats adultes se comportent normalement. Toutefois, leurs réserves graisseuses sont atrophiées relativement aux rats nourris au régime standard (saindoux).

On utilise le tissu adipeux périrénal de trois rats à jeun depuis 12 h. 500 mg de tissu adipeux finement découpé sont mis en incubation, pendant 3 h à 39°, dans 10 ml du milieu bicarbonate de Krebs, tenant en solution 56 μmoles de glucose, 10 μmoles d'α-glycérophosphate, et 40 μmoles d'acétate-1-^{14}C (C. E. A.) ou de pyruvate-2-^{14}C (Hammersham).

Après extraction à chaud par l'acétone et l'éthanol, les lipides pratiquement triglycérides, sont transméthylés selon Stoffel et coll. (3), en milieu méthanol-ClH, benzène. Les esters méthyliques d'acides gras sont fractionnés par chromatographie gaz-liquide sur polyéthylène glycol

adipate à 179° et leur activité ^{14}C est mesurée en scintillation solide sur anthracène (Tricarb Packard). Les corrections de contamination sont effectuées comme antérieurement décrit ([4]). Les esters palmitoléate et oléate, contaminés par les esters saturés homologues, sont condensés dans un collecteur refroidi et réappliqués sur colonne pour être collectés sur anthracène. On opère de même pour le stéarate mal séparé de l'oléate. La figure schématise ces conditions de collecte et de purification des esters.



Incorporation du pyruvate-2-^{14}C dans les acides gras du tissu adipeux. Analyse sur polyéthylène glycol adipate à 179°. Collecte manuelle des esters méthyliques particuliers ([A] sur anthracène, [ ] pour réapplication).

Les activités ^{14}C des acides gras particuliers sont exprimées en activité par mole d'acide/activité totale du précurseur dans le milieu. La précision des résultats est de 5 % pour les acides myristique et palmitique et de 10 % pour les autres acides.

Incorporation des précurseurs acétate et pyruvate et discussion. — Les résultats concernant l'incorporation de l'activité ^{14}C des précurseurs dans les acides gras après 3 h d'incubation sont présentés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Incorporation des précurseurs acétate et pyruvate
(activité par mole d'acide gras/activité totale du précurseur).

	Acides.				
	myristique.	palmitique.	palmitoléique.	stéarique.	oléique.
Acétate-1-^{14}C........	12,3	6	3,1	4,5	0,7
Pyruvate-2-^{14}C.......	53,6	30,2	14,9	39	5

La comparaison des intensités d'incorporation montre que celle du pyruvate est environ cinq fois plus élevée que celle de l'acétate dans tous les acides gras étudiés. De façon générale, ces deux précurseurs sont donc utilisés sous forme d'intermédiaires identiques acétyl-CoA et malonyl-CoA. Il s'ensuit que, dans le tissu adipeux, cinq fois plus d'acétyl-CoA dérive du pyruvate (par décarboxylation) que de l'acétate (activation par une thiokinase).

N'ayant pas, dans cette étape du travail, effectué la dégradation des molécules d'acides gras synthétisées, il nous est difficile de discuter le mécanisme de biosynthèse. Si, dans le tissu adipeux comme dans le foie ([5]), l'acide stéarique dérivait principalement de l'acide palmitique préexistant, par élongation, cette élongation y serait beaucoup plus rapide; en effet, l'activité spécifique de l'acide stéarique est du même ordre de grandeur que celle de l'acide palmitique, elle est même supérieure dans le cas du précurseur pyruvate. Il nous paraît vraisemblable que, dans le tissu adipeux du rat nourri à la tripalmitine, l'acide stéarique est pour une grande part synthétisé *de novo* par condensation.

Les rapports des activités spécifiques des acides gras des couples saturé-monoinsaturé correspondants, soit palmitique-palmitoléique et stéarique-oléique sont identiques, respectivement 2 et 7, avec les deux précurseurs utilisés : la désaturation s'effectue de façon analogue dans les couples étudiés. Cependant, ce mécanisme serait beaucoup plus lent en ce qui concerne l'acide oléique, bien que l'acide oléique constitue 40 % des acides gras des réserves et l'acide palmitoléique seulement 13 %. On doit alors envisager pour l'acide oléique, soit une utilisation également plus lente, soit plus vraisemblablement un autre mécanisme de synthèse, entièrement distinct, fonctionnant parallèlement au mécanisme de désaturation. Barron et Stumpf ([6]) sont conduits à la même interprétation en ce qui concerne la synthèse de l'acide oléique par les plantes, ainsi que Modi et Mistry ([7]) pour la synthèse de l'acide oléique par les mitochondries de foie.

Conclusion. — En accord avec le fait que la lipogénèse s'effectue aux dépens des glucides, le tissu adipeux périrénal de rat utilise environ cinq fois plus le précurseur pyruvate que le précurseur acétate dans la synthèse des acides gras. Si les mécanismes de désaturation sont analogues pour les couples d'acides palmitique-palmitoléique et stéarique-oléique, la très faible incorporation des deux précurseurs dans l'acide oléique suggère l'existence d'un mécanisme de synthèse spécifique de cet acide mono-insaturé.

L'acétate-1-^{14}C et le pyruvate-2-^{14}C utilisés dans ce travail ont été mis à notre disposition par le Commissariat à l'Énergie atomique, Département de Biologie, selon le contrat n° 2 761.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) A. Pihl, K. Bloch et H. S. Anker, *J. Biol. Chem.*, 183, 1950, p. 441.
(2) G. Rose et B. Shapiro, *Biochim. Biophys. Acta*, 18, 1955, p. 504.
(3) W. Stoffel, F. Cho et E. H. Ahrens, *Anal. Chem.*, 31, n° 2, 1959, p. 307.
(4) M. Pascaud, *J. Chromatog.*, 10, 1963, p. 125.
(5) P. Favarger, *Exposés Ann. Bioch. Méd.*, 21, 1959, p. 97.
(6) E. J. Barron et P. V. Stumpf, *J. Biol. Chem.*, 237, n° 2, 1962, PC 613.
(7) V. V. Modi et S. P. Mistry, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 517.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse, 16, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine* et *Laboratoire de Biochimie animale, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 25 mars 1963.)

Note présentée le 11 mars 1963, de MM. *Étienne Bonnier* et *Francis Durand*, Modèles d'interaction pour alliages ternaires liquides. Application à des solutions diluées de carbone :

Au texte de cette Note, insérée page 2844, devaient être annexés les deux diagrammes ci-dessous :

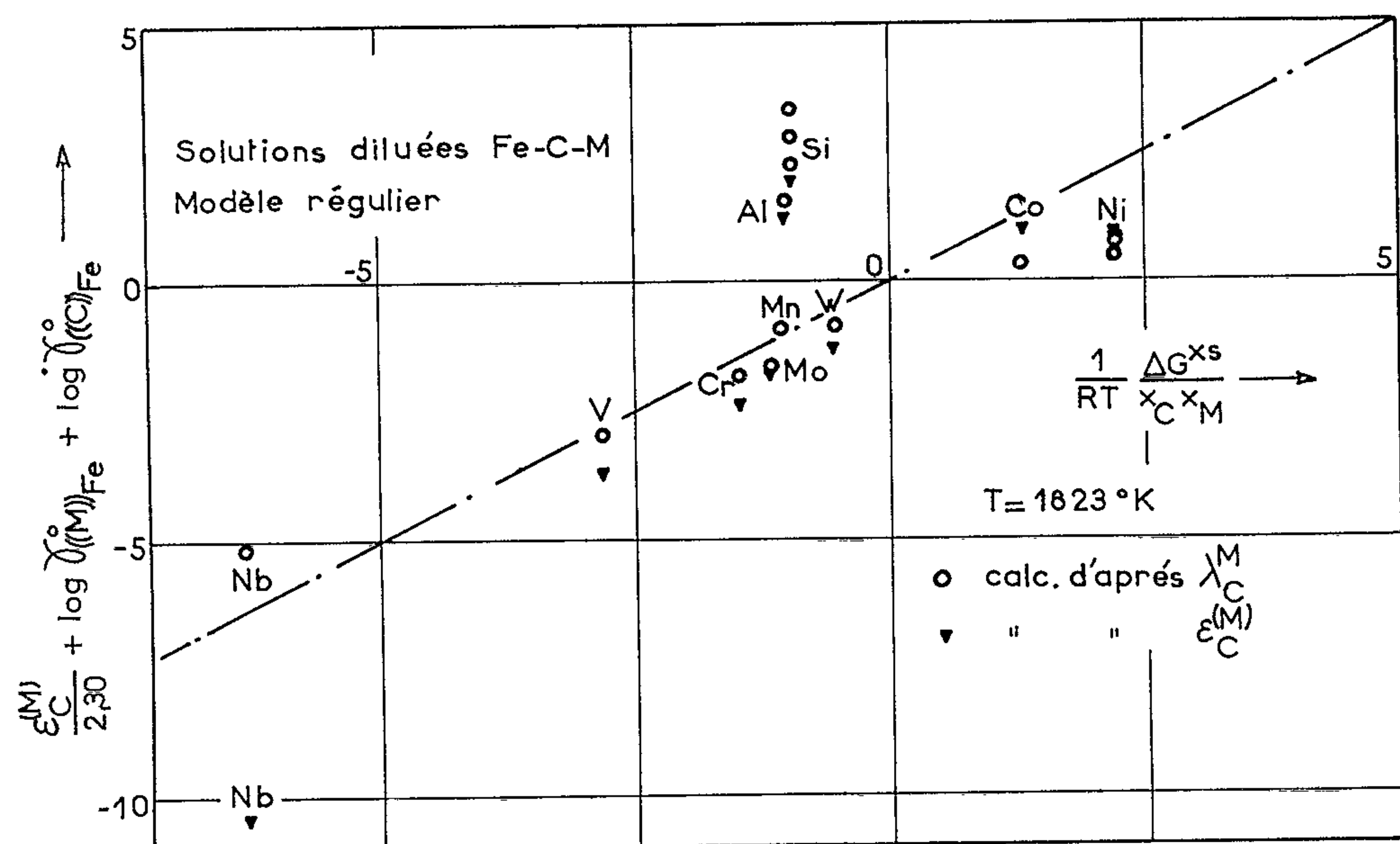


Diagramme 1.

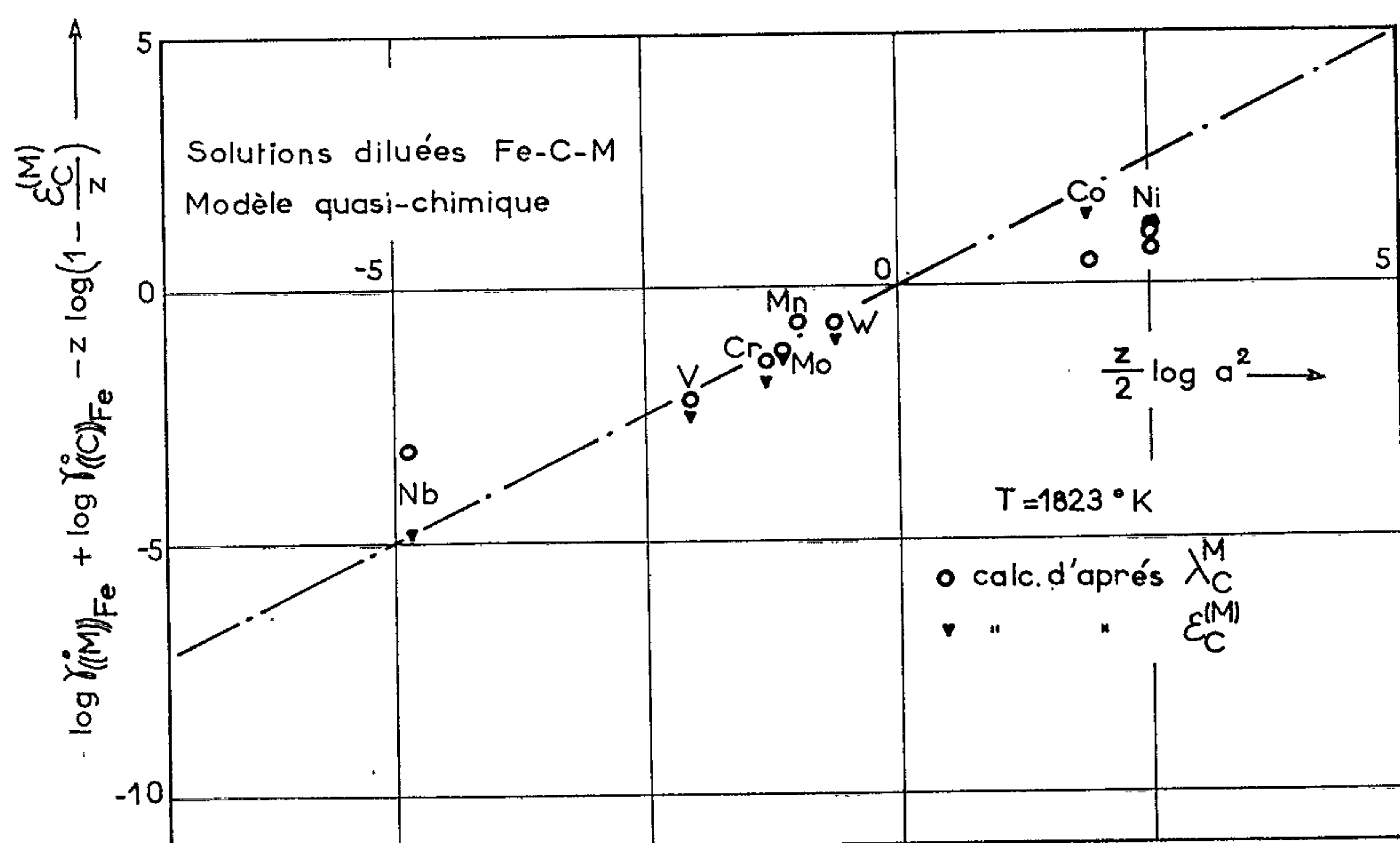


Diagramme 2.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 5 JUIN 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

MM. **Henri Besairie**, **Henri Gaussen** et **Albert Policard** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à l'une des places de Membres non résidants actuellement vacantes.

L'Académie est informée :

— d'un **Symposium d'électrochimie et d'électrométallurgie**, qui aura lieu à Grenoble du 17 au 20 octobre 1963 sous les auspices de la Société de Chimie industrielle et de la Société française de Métallurgie;

— de la 21e **Annual Pittsburgh Diffraction Conference** qui se tiendra du 6 au 8 novembre 1963 à Pittsburgh (Pennsylvanie).

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Robert Courrier** fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé : *La Parthénogenèse expérimentale chez les vertébrés et l'œuvre d'Eugène Bataillon* (1864-1953), dont il est l'auteur.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis de Broglie** :

Quantum biochemistry, par Bernard et Alberte Pullman.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport n° 2225 : *Origines du cholestérol du chyle mises en évidence par la méthode des indicateurs nucléaires*, par Madhukumar Vyas; n° 2263 : *Contribution à l'étude de l'écoulement des phases adsorbées; enrichissement des mélanges gazeux binaires*, par Jean-Claude Sapet (Thèses, Paris et Lyon).

2° *Protection contre les rayonnements. Recommandations de la commission internationale de protection radiologique*. Publication 1. *Rapport du comité II sur la dose admissible en cas d'irradiation interne*. Publication 2, traduit par Mme A. Duchêne sous la direction de M. H. Jammet.

3° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie : *Lexique stratigraphique international*. Volume I : *Europe*. Fascicule 3 *a*, *Angleterre, Pays de Galles, Écosse* (*a* X : *Jurassique*); Fascicule 5, *Allemagne* (*c* I : *Carbonifère* et illustrations), Volume VI. *Océanie*. Fascicule 5, *Australie* (*f* : *Western Australia*).

4° A. Ruellan. 1° *Les sols salés et alcalisés de la plaine du Zebra;* 2° *Utilisation de la géomorphologie pour l'étude pédologique au* 1/20 000 *de la plaine du Zebra* (*Basse Moulouya*).

5° Marcel Florkin. *Isologie, homologie, analogie et convergence en biochimie comparée* et une série de tirages à part des travaux du laboratoire de biochimie de Liège (Belgique).

6° T. Oroveanu. *Scurgerea fluidelor prin medii poroase neomogene.*

7° E. Fischbein. *Conceptele figurale.*

8° C. C. Oprescu. *Infectia cu micobacterii.*

9° N. Vlaicu-Tătărîm. *Stratigrafia eocenului din regiunea de la sud-vest de Cluj.*

10° *École normale supérieure* (d'Iran) 1963-1964.

11° The Hebrew University, Jerusalem. *Essays on the foundations of mathematics.*

12° *Proceedings of the Tel-Hashomer Hospital.* Volume I, n°s 1 à 4.

DÉSIGNATIONS.

M. **Robert Debré** est désigné pour faire une lecture dans la séance publique solennelle des cinq Académies, le 25 octobre 1963.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

VIROLOGIE. — *Sur la nature du virus rabique.*

Note (*) de MM. **Pierre Lépine** et **Pascu Atanasiu** [1].

L'application à l'étude des corps de Negri du virus des rues de la coloration par l'acridine et des digestions enzymatiques montre que le virus rabique est un ribovirus. Ces résultats et ceux de l'étude morphologique le font classer parmi les myxovirus, où il serait un virus salivaire devenu secondairement neurotrope.

Dès 1946 les premières recherches histochimiques appliquées à l'étude des inclusions virales intracellulaires montraient que celles-ci ne renfermaient jamais qu'un seul acide nucléique caractéristique du virus : dans le cas des corps de Negri-Babès du virus rabique les structures internes de l'inclusion ne renferment pas de DNA, sont colorables au bleu de toluidine comme le RNA et suggèrent que le virus est enrobé dans une matrice protidique [P. Lépine et V. Sautter, 1946 [2]], hypothèse confirmée par les premières images prises au microscope électronique [P. Lépine et O. Croissant [3]].

Des opinions contradictoires ont été émises : pour Marinesco et Stroesco [4] les corps de Negri sont Feulgen-négatifs; Wolman et Behar [5], Moulton [6] ont trouvé du DNA dans les corps de Negri, alors que Sourander [7] n'y décelait ni RNA ni DNA et que Sokolov et Vanag [8] les identifiaient l'un et l'autre.

Nous avons repris le problème de la nature de l'acide nucléique viral en utilisant des préparations fraîches (décalques de cerveaux ou cultures de tissus) traitées par la coloration à l'orangé d'acridine et par les anti-corps fluorescents [[9], [10]].

Méthode et technique. — Nous avons utilisé deux souches de rage des rues, l'une humaine passée sur cerveau de lapin, l'autre canine passée sur cerveau de souris : cette dernière, plus négrigène, nous a servi pour toutes les colorations. Les animaux inoculés étaient sacrifiés par saignée et l'encéphale, prélevé stérilement, immédiatement utilisé pour l'exécution de décalques par impression [11]. Les décalques sont fixés 3 à 4 mn au liquide de Carnoy, séchés, lavés à l'eau distillée, puis à l'eau tamponnée à pH 7. Les cultures de tissu sont simplement fixées à l'alcool méthylique. Le colorant à l'acridine est préparé extemporanément avec 15 ml de tampon phosphaté à pH 7 où l'on dilue 0,20 ml d'une solution d'acridine (Fluka) à 0,5 % dans l'eau distillée. Les acides nucléiques ont été traités

par digestion enzymatique : pour le RNA, action de la trypsine à 400 μg/ml pendant 15 mn à 37° en tampon Véronal à pH 8, lavages abondants à l'eau bidistillée suivis de tampon Véronal à pH 7, puis action de la RNase à 37° pendant 45 à 60 mn, lavage au tampon à pH 7 et coloration de 2 à 3 mn avec la solution d'acridine. Pour le DNA l'application de la trypsine est inutile. La DNase est ajoutée à raison de 500 μg/ml de tampon au Véronal à pH 7 : on fait agir sur les décalques pendant 45 mn, à 37°; lavage et coloration à l'acridine. Des décalques fixés à l'acétone et traités par les anticorps fluorescents indiquent au départ de chaque expérience la richesse et la taille des inclusions spécifiques. Les préparations montées en milieu tamponné à pH 7 sont examinées avec un fort objectif sec au microscope à lampe de mercure HBO 200 équipée de ses deux filtres Bgiz et Kgl.

Résultats. — Rappelons que l'acridine colore le DNA en jaune vert et le RNA en rouge vif [([12]), ([13])]. Sur les décalques de cerveau, dont la richesse en inclusions était vérifiée avant coloration par la technique des globulines spécifiques conjuguées, les corps de Negri se colorent toujours après 3 mn dans l'orangé d'acridine en rouge vif, plus intense et plus foncé que le cytoplasme, et d'une apparente structure homogène, ceci avec les deux souches de virus des rues étudiées.

Après action de la trypsine, la RNase digère les corps de Negri en laissant intacts les noyaux cellulaires (la trypsine seule, aux dilutions employées, est sans action sur les corps de Negri, mais elle prépare et facilite l'action de la RNase), et la coloration spécifique comme la fixation des anticorps fluorescents sont supprimées.

La DNase, au contraire, digère les noyaux et laisse intacts les corps de Negri qui conservent leurs propriétés tinctoriales et antigéniques.

Sur les préparations de cultures cellulaires de virus rabique (cellules EpO ou BHK 21 Cl 13) les inclusions cellulaires mises en évidence par les anticorps fluorescents n'ont pas été colorées en rouge d'une façon aussi tranchée, car tout le cytoplasme se colore en rouge : mais l'absence de coloration jaune vert à l'orangé d'acridine confirme l'absence de DNA dans les corps d'inclusion. Les digestions enzymatiques apportent des résultats concordant avec ceux observés sur les décalques de cerveaux.

Conclusions. — Nos expériences confirment les constatations de Lépine et Sautter (1946) et précisent que les corps de Negri-Babès de la rage des rues, de même que les inclusions spécifiques des cellules en culture fixant les anticorps fluorescents, renferment du RNA et ne contiennent pas de DNA.

Le virus rabique est donc un *ribovirus*. Ce caractère fondamental complétant l'étude morphologique au microscope électronique [Atanasiu, Lépine et coll. ([14])] le range avec vraisemblance dans la catégorie des myxovirus [I. D. Almeida et coll. ([15])].

Parmi les myxovirus ont été décrits un certain nombre de virus salivaires, notamment chez les Rongeurs, dont certains ont pour caractéristique de provoquer la formation d'inclusions acidophiles cytoplasmiques [J. Raynaud et A. Raynaud ([16])]. On sait, d'autre part, que le virus rabique ne détermine chez les Cheiroptères qu'une infection chronique localisée aux glandes salivaires, sans manifestations nerveuses.

Ces constatations sont de nature à éclairer la nature du virus rabique qui appartiendrait originellement au groupe des virus salivaires et aurait secondairement acquis son neurotropisme par passage sur les grands Mammifères.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) Avec la collaboration technique de Claude Barreau.

([2]) P. LÉPINE et V. SAUTTER, *Ann. Inst. Pasteur*, 72, 1946, p. 174.
([3]) P. LÉPINE et O. CROISSANT, *Ann. Inst. Pasteur*, 81, 1951, p. 1.
([4]) G. MARINESCO et G. STROESCO, *Ann. Inst. Babes*, 9, 1938, p. 140.
([5]) M. WOLMAN et A. BEHAR, *J. infect. Dis.*, 91, 1952, p. 69.
([6]) J. E. MOULTON, *Amer. J. Path.*, 30, 1954, p. 533.
([7]) P. SOURANDER, *J. Path. Bact.*, 72, 1956, p. 257.
([8]) N. N. SOKOLOV et K. A. VANAG, *Acta virol.*, 6, 1962, p. 452.
([9]) A. H. COONS et M. H. KAPLAN, *J. exp. Med.*, 91, 1950, p. 1.
([10]) R. A. GOLDWASSER et R. E. KISSLING, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 98, 1958, p. 219.
([11]) P. LÉPINE, in O. M. S., *La Rage, techniques de laboratoire*, monographie n° 23, Genève, 1955.
([12]) J. A. ARMSTRONG, *Exp. Cell Res.*, 11, 1956, p. 640.
([13]) L. VON BERTALANFFY et I. BICKIS, *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 481.
([14]) P. ATANASIU, P. LÉPINE, J. SISMAN, C. DAUGUET et M. WETTEN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3219.
([15]) J. D. ALMEIDA, A. F. HOWATSON, L. PINTERIC et P. FENJE, *Virology*, 18, 1962, p. 147.
([16]) J. RAYNAUD et A. RAYNAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 73, 1947, p. 174.

(*Institut Pasteur, Service des Virus.*)

GÉNÉTIQUE. — *Gémellités monozygotes et aberrations chromosomiques (monozygotisme hétérocaryote).* Note (*) de MM. **Raymond Turpin, Jérôme Lejeune, Jacques Lafourcade** et **Charles Salmon.**

La nature monozygote d'un couple gémellaire XY-XO, retenue dans une Note précédente ([1]) en dépit du dimorphisme sexuel, est rendue plus vraisemblable encore par les résultats d'études complémentaires. L'observation ultérieure ([2]) d'un couple diplo 21-triplo 21, dont l'origine monozygote était elle aussi quasi certaine, renforce la thèse de l'existence d'un « monozygotisme hétérocaryote ». Cette variété de gémellité pathologique, jusqu'alors inconnue, peut être expliquée par un trouble de la ségrégation chromosomique lors de la division du zygote.

L'existence d'aberrations chromosomiques humaines (mosaïques) explicables par un trouble de la ségrégation lors des premiers clivages du zygote, suggérait la recherche d'aberrations de même origine chez des jumeaux, monozygotes discordants.

Cette recherche nous a amenés à découvrir deux variétés de gémellités pathologiques, justiciables d'une telle explication, la première XY-XO ([1]), observée en 1961, la seconde diplo 21-triplo 21 ([2]) observée en 1962. Les résultats d'analyses complémentaires qui renforcent encore la présomption de monozygotisme et les déductions qui peuvent être tirées de l'individualisation de ce nouveau type de gémellité pour lequel nous avons proposé la dénomination de « monozygotisme hétérocaryote », justifient cette nouvelle Note.

Variété XO-XY. — Ce couple formé à première vue d'un garçon et d'une fille se composait en réalité d'un sujet masculin normal XY et d'un sujet anormal de phénotype féminin, mais atteint de s. de Turner XO.

Les preuves anatomo-cliniques et cytogénétiques de ces diagnostics ([1]) ne justifient pas de nouveaux commentaires.

Par contre, le diagnostic de monozygotisme déjà hautement probable est encore renforcé par de nouveaux résultats.

Phénotypes érythrocytaires, sériques et salivaires. — Le tableau suivant rappelle les résultats de l'étude familiale précédente complétée par ceux d'analyses complémentaires ([7]).

L'estimation de la probabilité d'une telle coïncidence entre deux jumeaux dizygotes était déjà très faible lors du précédent examen (P = 0,0075). L'analyse d'autres systèmes abaisse maintenant ce chiffre à 0,000 74.

Greffes cutanées réciproques. — Ces greffes effectuées au début de 1961 se comportèrent chez l'un et l'autre partenaires comme des autoplasties. Cependant ces « prises » parfaites sans signes inflammatoires n'effacèrent pas les minimes différences de grain et de coloration qui distinguaient le tégument de XY de celui de XO. Elles furent précédées d'une vérification

Père.	Mère.	Sœur A.	Sœur F.	44 A + XY ♂ ● 44 A + XO.	Probabilité de concordance phénotypique.
		Phénotypes érythrocytaires.			
A 1	0	0	0	A 1	1/2
MNSS	MNSs	MNSS	MNSS	MNSs	1/4
P 1	P 1	P 1	P 1	P 1	0,85 (*)
Lu ($a-$)	Lu ($a-$)	Lu ($a-$)	Lu ($a-$)	Lu ($a-$)	1
CcDee	ccddee	ccddee	CcDee	CcDee	1/2
kk (**)	kk	kk	kk	kk	1
Fy ($a+b+$)	Fy ($a+b+$)	Fy ($a+b+$)	Fy ($a+b+$)	Fy ($a+b+$)	3/8
Jk ($a+b+$)	Jk ($a+b-$)	Jk ($a+b+$)	Jk ($a+b+$)	Jk ($a+b-$)	1/2
Au ($a+$)	Au ($a+$)	Au ($a+$)	Au ($a+$)	Au ($a+$)	0,75
Xg ($a+$)	Xg ($a+$)	Xg ($a+$)	Xg ($a+$)	Xg ($a+$)	0,76
		Phénotypes sériques.			
Gm ($a+b+x+e+r+$)	Gm ($a-b+x-e+r-$)	Gm ($a-b+x-e+r-$)	Gm ($a-b+x-e+r-$)	Gm ($a+b+x+e+r+$)	1/2
Gm-like ($-$)	Gm-like ($-$)	Gm-like ($-$)	Gm-like ($-$)	Gm-like ($-$)	1
Hp 2-2	Hp 2-2	Hp 2-2	Hp 2-2	Hp 2-2	1
Inv ($1-a-b+$)	Inv ($1+a+b+$)	Inv ($1+a+b+$)	Inv ($1+a+b+$)	Inv ($1+a+b+$)	1/2
		Phénotypes salivaires.			
AH	H	H	–	AH	
$Le^a.Le^b$	$Le^a.Le^b$	$Le^a.Le^b$	Le^a	$Le^a.Le^b$	Se : 5/8
(Se.Le)	(Se.Le)	(Se.Le)	(sese.Le)	(Se.Le)	Le : 0,87
					Π = 0,00074

(*) Probabilité calculée à partir des fréquences géniques : P = 0,54 et p = 0,46. De plus, les deux jumeaux sont trouvés *négatifs* à un anticorps reconnaissant probablement un antigène du système P, correspondant peut-être à un gène récessif. Tous les autres membres de la famille sont *positifs* pour cet antigène (environ 1 % des sujets de race blanche est négatif. Sanger et Race). Cette observation renforce grandement la notion d'identité mais ne peut être statistiquement utilisée.

(**) kk = K − k +, Kp ($a-$), Kp ($b+$).

caryotypique. Celle-ci permit d'écarter à nouveau la présomption de mosaïcisme déjà éliminée lors de l'étude cytogénétique de ces deux sujets (*fascia lata*).

1. *Greffe* XY. — La culture d'une biopsie à cheval sur le greffon et la peau avoisinante permit de vérifier 77 jours après la greffe, la persistance de cellules XY parmi les cellules XO de l'hôte.

La proportion initiale des cellules XY par rapport aux cellules XO (2 pour 12) se modifia *in vitro* au cours des repiquages successifs (6 pour 5 au 4e passage) ([3]). Elle témoignait d'une sélection préférentielle des XY dont celles-ci ne semblaient pas avoir bénéficié *in vivo*.

2. *Greffe* XO. — Le greffon tout entier fut prélevé 358 jours après la greffe. Un fragment fut mis en culture. Sur 23 cellules examinées une cellule XO et 22 cellules XY furent trouvées. Cette persistance, après un aussi long délai, d'une cellule capable de se multiplier prouve une remarquable tolérance de l'hôte.

Réactions immunologiques aux greffes. — Les résultats de l'épreuve des greffes cutanées réciproques appelaient une étude immunologique. Si chacune des greffes s'était comportée en effet comme une autoplastie, ni l'une ni l'autre n'avait dû susciter l'apparition d'anticorps.

Cette vérification supplémentaire fut effectuée à l'aide de trois procédés : anticorps antiérythrocytaires (technique courante), antileucocytaires (technique d'André, Dreyfus et Salmon), antiplaquettaires (technique de Salmon et Schwartz). Cette triple recherche ne décela, dans le sérum du sujet XO, aucun anticorps anticellules de son frère.

Le critère des greffes cutanées réciproques réduit encore la probabilité déjà très faible de dizygotisme ($P = 0{,}000\ 74$). La probabilité de monozygotisme malgré le dimorphisme sexuel phénotypique avoisine la certitude.

VARIÉTÉ DIPLO 21-TRIPLO 21. — Alors que l'éventualité d'un couple non mongolien-mongolien issu d'une gémellité dizygote est relativement banale, celle d'un tel couple issu d'une gémellité monochoriale et diamniotique justifiait une vérification du monozygotisme. L'étude des phénotypes érythrocytaires, sériques et salivaires ([2]) démontra l'identité des jumeaux pour tous les facteurs étudiés. Cette étude étendue aux parents et aux deux frères des jumeaux révéla que la probabilité d'une telle concordance entre des dizygotes serait de l'ordre de $P = 0{,}000\ 225$.

L'épreuve des greffes réciproques n'a pas encore pu être réalisée en raison de la vulnérabilité du nourrisson mongolien. L'indice de segmentation nucléaire (I. S. N.) qui exprime le pourcentage des lobules nucléaires des leucocytes polynucléaires (formule d'Arneth) fut étudié. Il apparut concordant en dépit de la trisomie 21 de l'un des partenaires. Or il est bien établi ([4]) que l'abaissement de l'I. S. N. des mongoliens est très significatif et que cet abaissement, sans être cette fois significatif, apparaît aussi chez leurs germains.

MM. Raymond Turpin, Jérôme Lejeune,
Jacques Lafourcade et Charles Salmon.

PLANCHE I.

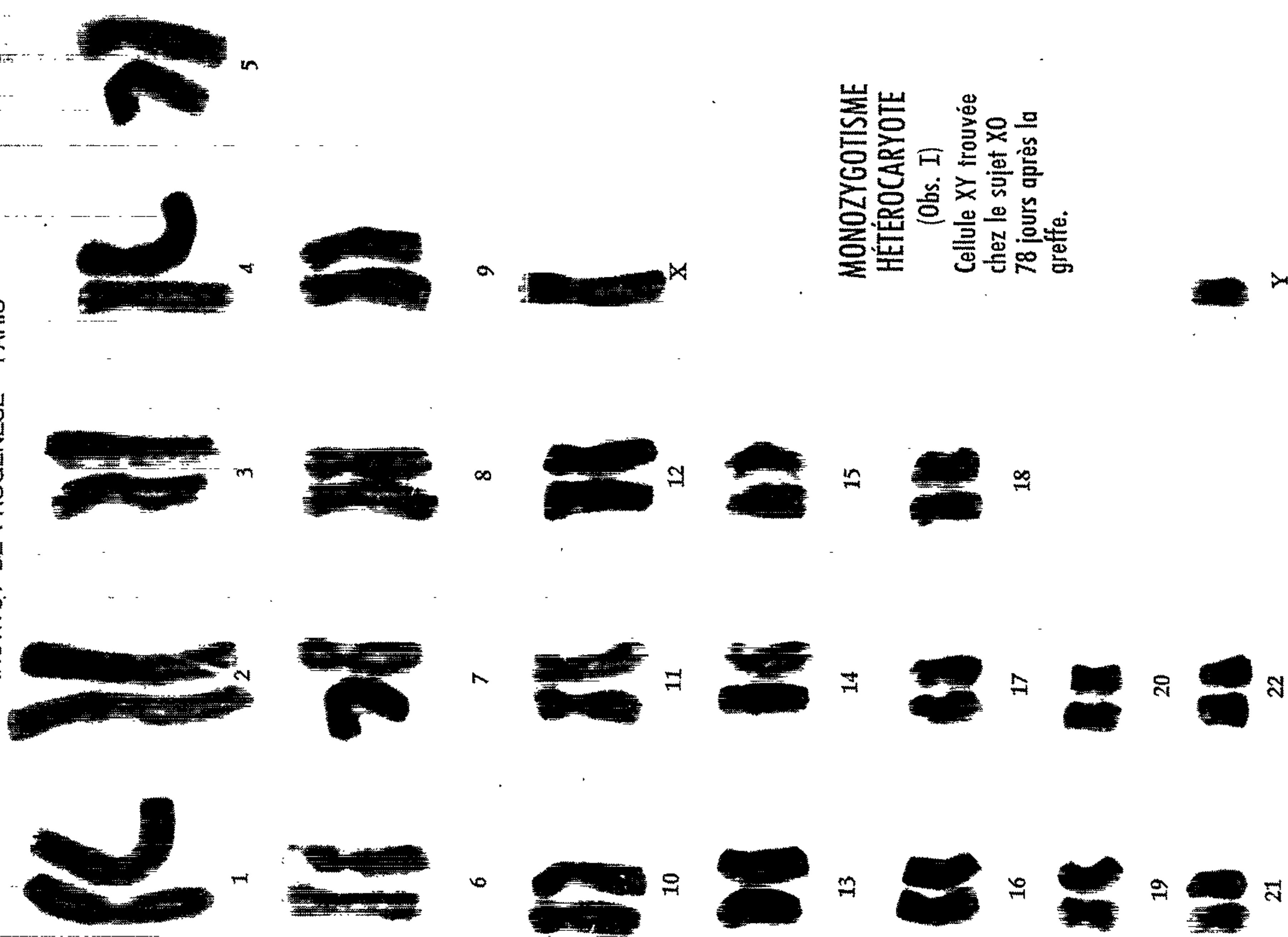
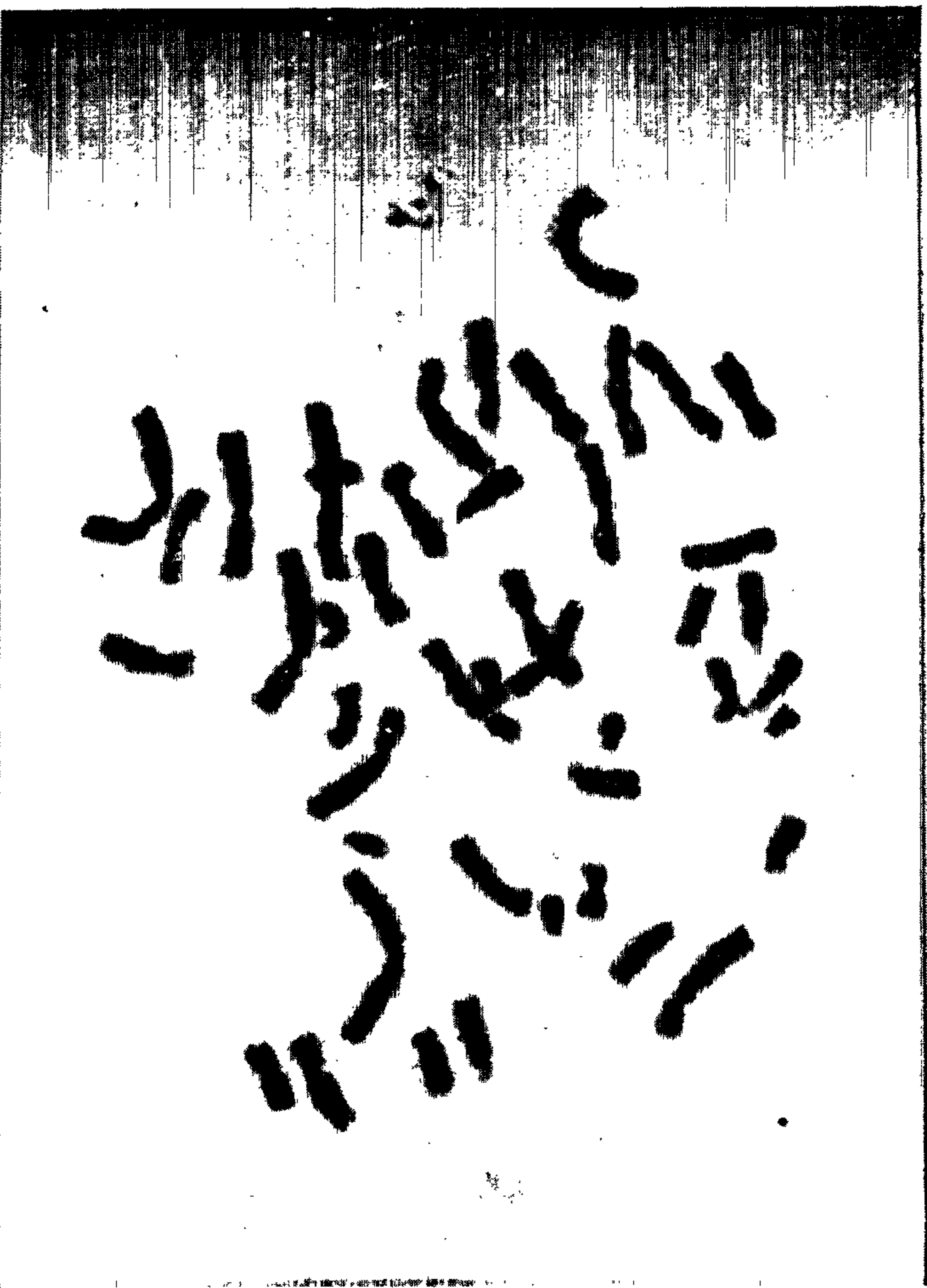
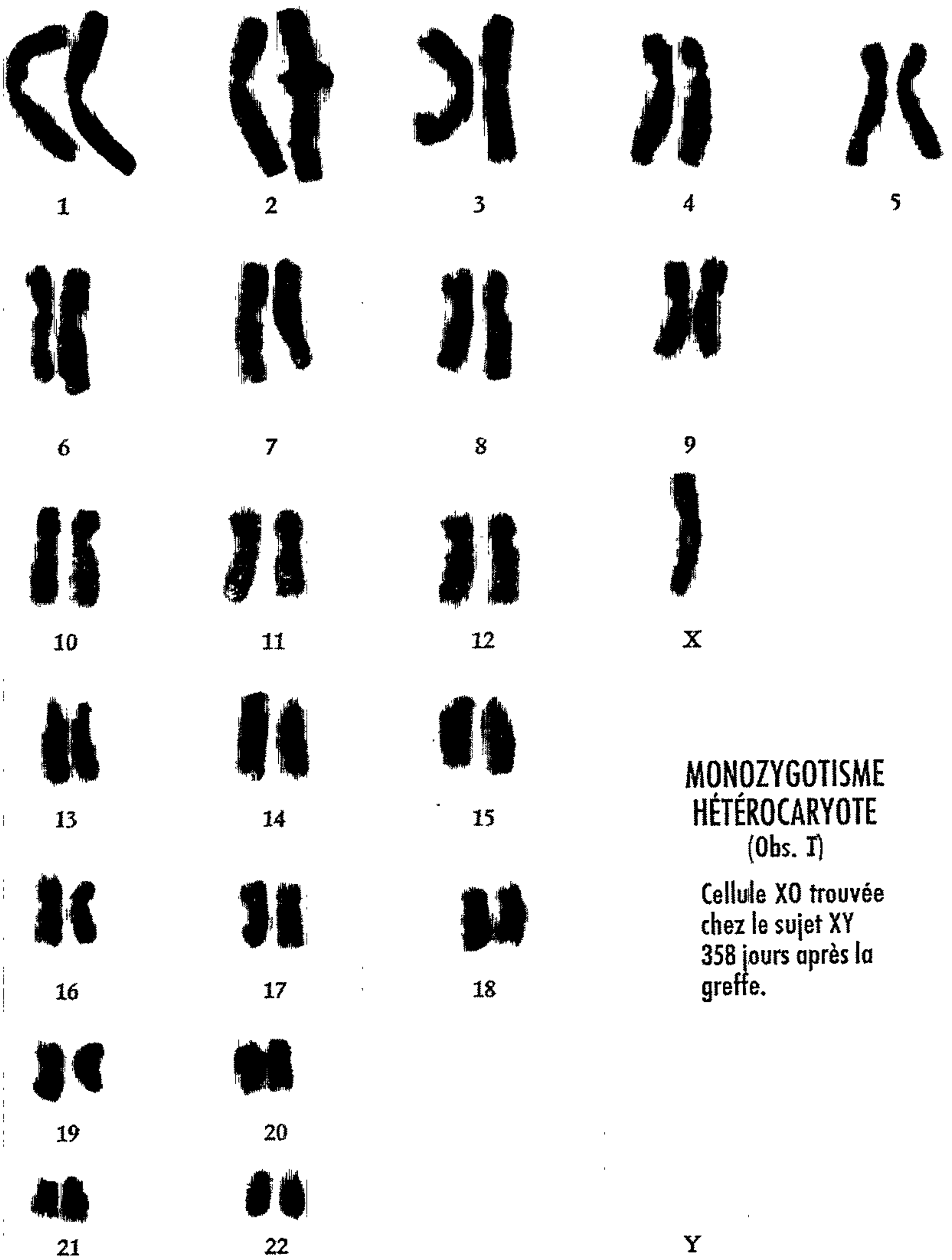




PLANCHE II.




INSTITUT DE PROGÉNÈSE - PARIS
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
X
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
Y
MONOZYGOTISME
HÉTÉROCARYOTE
(Obs. I)
Cellule XO trouvée
chez le sujet XY
358 jours après la
greffe.

Il est également prouvé que la corrélation entre les valeurs de l'I. S. N. est beaucoup plus grande entre les monozygotes ($r = 0{,}802$) qu'entre les dizygotes ($r = 0{,}419$). Cette différence évoque un contrôle héréditaire possible de la lobulation des noyaux des leucocytes polynucléaires.

La concordance entre les nourrissons jumeaux que nous étudions apparaît d'après les faits ci-dessus un argument en faveur du monozygotisme. Par contre, la phosphatase alcaline leucocytaire s'élevait à 8,0 % chez le jumeau normal et à 77,0 % chez le mongolien (norme 5-21 % d'après la méthode utilisée) ([5]).

Discussion. — Ces deux observations méritent d'être rapprochées l'une de l'autre car elles se renforcent mutuellement.

a. Pour adopter la thèse du dizygotisme, il faudrait admettre que le hasard a réalisé entre les partenaires XY et XO : α. une identité des phénotypes sanguins et salivaires extrêmement peu probable ($P = 0{,}000\,74$); β. la rencontre dans une même grossesse de deux individus l'un normal, l'autre anormal par trouble de la gamétogenèse de l'un des parents ou de la ségrégation des gonosomes de l'un des zygotes; γ. une tolérance tissulaire remarquable (acquise pendant la vie intra-utérine ?).

Quant au couple diplo 21-triplo 21 l'étude familiale des phénotypes sanguins et salivaires révéla que les chances de l'identité observée entre les deux partenaires seraient en cas de dizygotisme extrêmement faibles ($P = 0{,}000\,225$) et l'étude anatomique de la gémellité qu'elle était monochoriale et diamniotique.

b. Bien qu'elle conduise à la conception entièrement nouvelle de jumeaux issus d'un même œuf mais dotés néanmoins de caryotypes différents, nous avons adopté la thèse du monozygotisme. Cette gémellité pathologique jusqu'alors inconnue, nous l'avons dénommée « monozygotisme hétérocaryote ».

La variété XY-XO est explicable par une anomalie de la ségrégation gonosomique lors du premier clivage d'un zygote normal XY. L'un des deux blastomères serait privé de son Y parce que celui-ci demeuré entre les deux pôles n'aurait pas suivi le mouvement anaphasique.

La variété diplo 21-triplo 21 est explicable par une anomalie de ségrégation lors de la mitose d'un des deux blastomères. L'une des cellules filles n'ayant reçu qu'un 21 ne serait pas viable, l'autre triplo 21 serait à l'origine du sujet mongolien.

Ces deux schémas supposent un zygote normal; d'autres sont possibles, dans l'hypothèse d'une aberration chromosomique du zygote.

Déductions. — *a*. Le monozygotisme hétérocaryote porte atteinte à certains critères de monozygotisme jusqu'à présent hors de doute. La variété XY-XO prouve qu'un dimorphisme sexuel n'est pas, en tous cas, exclusif de monozygotisme.

b. Il vient à l'appui de l'interprétation des observations de mosaïcisme chromosomique. Un rapprochement pathogénique s'impose en effet entre la coexistence chez un même malade de deux clones XY et XO par exemple, et la même image de mosaïcisme obtenue par l'appariemment de nos deux monozygotes.

c. L'épreuve des greffes réciproques entre de tels jumeaux est un artifice qui réalise des mosaïques vraies. Celles-ci, malgré leur durée remarquable, ne semblent pas bénéficier de la pérennité des mosaïques naturelles. Ces dernières sont peut-être avantagées par leur origine embryonnaire ou par le territoire où elles se cantonnent.

d. Le monozygotisme hétérocaryote est un précieux moyen d'étude des effets liés à l'absence d'un chromosome, l'Y par exemple, ou à la présence d'un chromosome surnuméraire, le 21 dans l'un de nos cas. Il est donc très souhaitable que ses exemples se multiplient, tant pour confirmer les variétés déjà décrites que pour en isoler des nouvelles.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) R. TURPIN, J. LEJEUNE, J. LAFOURCADE, P.-L. CHIGOT et C. SALMON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2945.

(2) J. LEJEUNE, J. LAFOURCADE, K. SCHÄRER, E. DE WOLFF, CH. SALMON, M. HAINES et R. TURPIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4404.

(3) J. LEJEUNE et R. TURPIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3148.

(4) R. TURPIN et G. BERNYER, *Revue d'Hématologie*, 2, 1947, p. 189.

(5) E. DE WOLFF, K. SCHÄRER et J. LEJEUNE, *Helvetica Pœdiatrica Acta*, 17, 1962, p. 301.

(6) Ce travail a été réalisé avec l'aide du National Institute of Health (contrat B 4322).

(7) Centre régional de Transfusion sanguine de Paris (Dr R. André); Centre de transfusion sanguine de Rouen (Dr Ropartz); Laboratoire de Recherche des groupes sanguins du Lister Institute de Londres (Dr R. R. Race, directeur) (Drs Sanger et Tippett).

(*Institut de Progenèse*,
15, *rue de l'École-de-Médecine*, *Paris*, 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle de l'acétylcholine dans la méthylation de la noradrénaline.* Note (*) de M. **Henri Hermann**, Mme **Liliane Peyrin** et M. **Jean-François Cier**.

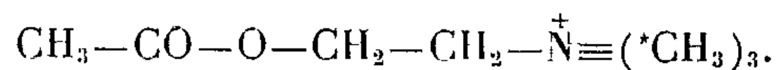
Les radicaux —CH_3 de l'acétylcholine ne sont pas transférables sur le substrat noradrénaline pour la synthèse de l'adrénaline dans la médullosurrénale.

La conversion de la noradrénaline en adrénaline dans la glande médullosurrénale est un fait aujourd'hui acquis. Les preuves en avaient déjà été données par Bulbring en 1949 [1], Masuoka en 1956 [2], von Euler en 1958 [3] et nous avons confirmé ces résultats par l'usage des traceurs radioactifs (noradrénaline et adrénaline marquées au ^{14}C) dans des séries d'expériences faisant appel à des perfusions sur l'animal entier ou à des incubations sur le tissu surrénal frais (Cier et Peyrin) [[4] à [8]].

Un problème, toujours discuté par contre, est celui de l'origine du groupement méthyle fixé sur la noradrénaline, lors de cette conversion. La méthionine semble se prêter à cette transméthylation selon les résultats obtenus *in vivo* (du Vignaud et coll.) [9] et *in vitro* (Kirshner et Goodall) [10] mais les résultats de Verly [[11], [12]] conduisent à douter d'un transfert global du méthyle de la méthionine sur la noradrénaline.

Comme il est bien établi que l'innervation sécrétoire médullosurrénale est du type cholinergique, que l'acétylcholine est un puissant stimulant de l'activité sécrétoire de la cellule chromaffine et que la sécrétion hormonale, tout au moins chez le Chien, est alors particulièrement riche en adrénaline, il semble possible d'associer l'action adrénalinosécrétrice de l'acétylcholine à une réaction de méthylation, réaction se faisant entre la choline et le substrat noradrénaline opportunément présent ou élaboré et régie grâce aux enzymes spécifiques fournis par la glande.

1. Technique expérimentale. — Le matériel utilisé est l'acétylcholine, marquée au ^{14}C sur les —CH_3 de la choline :



$$CH_3{-}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{N}{\equiv}(^*CH_3)_3.$$

Il s'agit de chlorhydrate d'acétylcholine [21], en solution éthanolique dont la radioactivité spécifique est 1,2 mC/mM, soit 6,6 µC par milligramme de chlorhydrate d'acétylcholine.

Le produit est livré en ampoules scellées, de 1 ml, ayant une activité équivalente à 100 µC.

Deux types d'expériences ont été effectuées :

1° *In vivo.* — Cette expérimentation, chez le Chien, avait pour but d'amener l'acétylcholine ^{14}C à la glande médullosurrénale par voie sanguine, et cela dans des conditions aussi physiologiques que possible.

Les exigences de l'expérimentation ont été doubles :

a. contrôler l'activité adrénalinosécrétrice de l'acétylcholine dans les conditions expérimentales choisies;

b. rechercher l'adrénaline marquée dans le sang veineux surrénal.

Pour éviter la perte du produit marqué par diffusion dans tout le territoire vasculaire, et apporter l'acétylcholine aussi près que possible de la glande surrénale, les gros troncs artériels et une des glandes surrénales sont exclus par ligatures ([22]). La solution radioactive est amenée par un catéther introduit dans l'artère iliaque droite et poussé jusque dans l'aorte au-dessus du tronc cœliaque.

Elle est perfusée à l'aide d'une pompe de Palmer, sous un débit de l'ordre de 600 μg/mn d'acétylcholine base (chien de 20 kg environ).

La perfusion dure 25 mn et apporte une radioactivité de l'ordre de 95 μC.

Des prélèvements de sang artériel témoin et de sang veineux surrénal sont faits avant et pendant la perfusion; ces derniers sont destinés au dosage des catécholamines sécrétées par la médullosurrénale, et à la recherche de l'adrénaline -$^{14}CH_3$ éventuellement néoformée. A la fin de l'expérience la surrénale perfusée est prélevée.

Fractionnement et dosages. — *a*. L'isolement de l'adrénaline à partir de la surrénale est effectué selon une technique antérieurement décrite (L. Peyrin et J. F. Cier) [([8]), ([13])];

b. Les échantillons de sang veineux et artériel sont centrifugés. Les plasmas séparés, additionnés d'un antioxydant (EDTA) sont soumis à l'adsorption sur colonne d'alumine (1 g) à pH 8,4.

Les cathécolamines sont ensuite éluées par l'acide acétique ([14]).

L'éluat est utilisé :

— pour le dosage de l'adrénaline stable;

— pour la recherche chromatographique de l'adrénaline marquée.

Le filtrat d'alumine garde l'acétylcholine et ses métabolites, qui sont recherchés également par chromatographie sur papier ([23]).

L'intérêt du fractionnement est donc de séparer :

— le groupe des catécholamines : recherchées et dosées dans l'éluat;

— le groupe de l'acétylcholine : recherchée dans le filtrat.

Les mesures de radioactivité et les autographies obtenues à partir des chromatogrammes permettent d'établir un bilan quantitatif et qualitatif des composés radioactifs présents.

2° *In vitro*. — L'avantage de l'étude *in vitro* est de mettre directement en contact les éléments de la réaction biologique, en évitant l'influence des phénomènes de perméabilité cellulaire, essentiels dans certains cas.

L'activité enzymatique du tissu médullosurrénal est contrôlée par le dosage de l'adrénaline néoformée au cours de l'incubation et le rôle méthylant éventuel de l'acétylcholine est analysé par la recherche de l'adrénaline marquée au $^{14}CH_3$.

Chaque homogénat de glande reçoit de la noradrénaline stable (500 μg de base), environ 0,6 μC d'acétylcholine (720 μg de chlorhydrate) et les éléments ioniques et énergétiques indispensables à la réaction enzymatique.

Des prélèvements sont faits avant et après incubation (1 h à 37°C) et le dosage des catécholamines y est effectué par la méthode fluorimétrique aux trihydroxy indoles (J. F. Cier et L. Peyrin, 1962) [13].

L'adrénaline radioactive est recherchée dans le milieu après incubation, par deux chromatographies sur papier, en solvant phénol-eau et alcool benzylique-CH_3COOH, M (à saturation).

2. Résultats. — 1° *In vivo*. — L'apport d'acétylcholine au niveau de la surrénale se traduit par la stimulation de l'adrénalinosécrétion glandulaire (tableau I).

Tableau I.

	Témoin.	1er plasma veineux surrénal de 0 à 10 mn de perfusion.	2e plasma de 10 à 25 mn de perfusion.
A (μg/l)	61	1079	1000
NA (μg/l)	28	0	0

Par contre, la recherche de l'adrénaline $^{14}CH_3$ est négative (*fig.* 1).

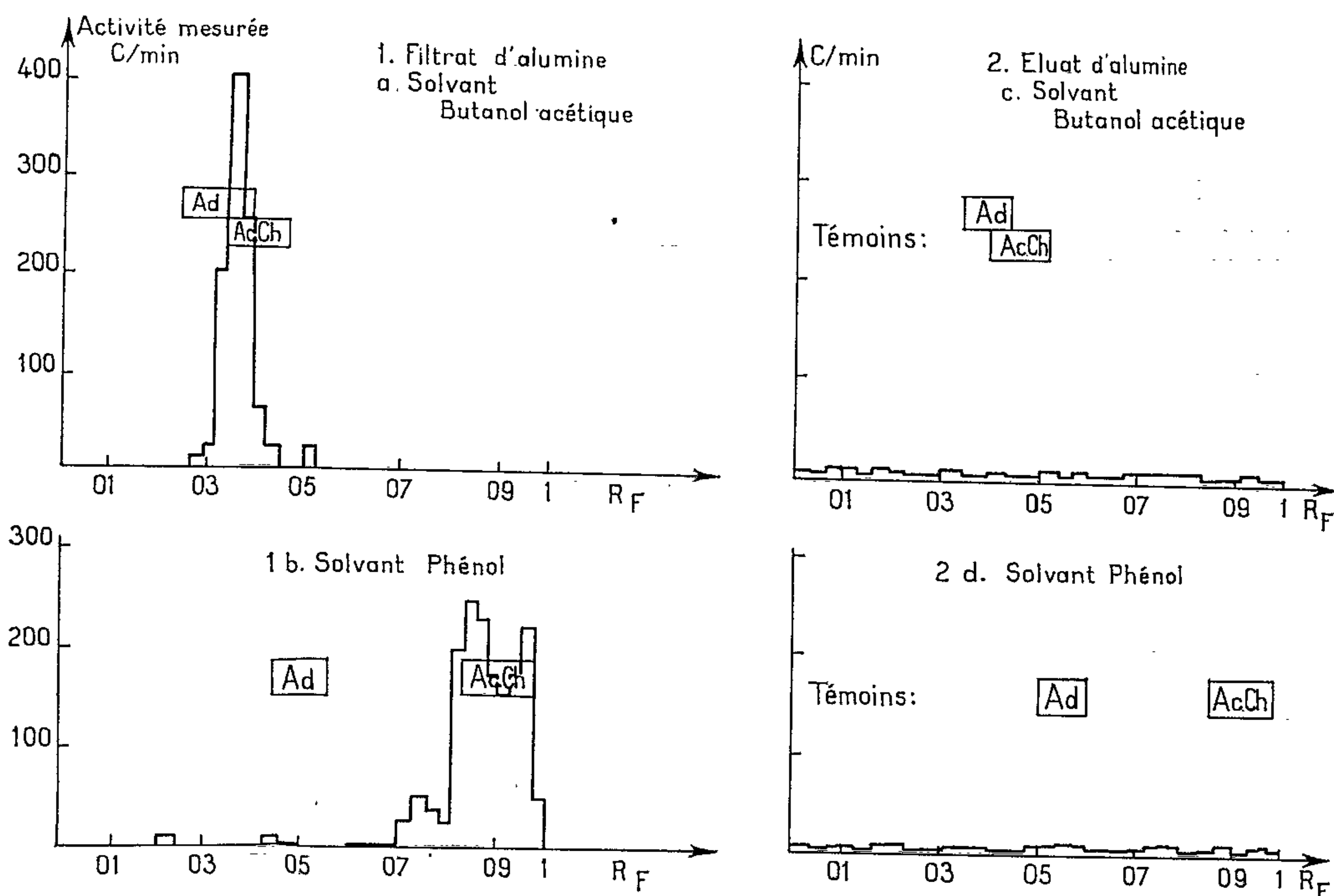


Fig. 1. — Radiochromatogrammes d'extraits obtenus à partir du sang veineux efférent surrénal.
1. Filtrat d'alumine (= fraction acétylcholine).
2. Éluat d'alumine (= fraction catécholamine).
a-c : butanol acétique; *b-d* : phénol-eau.
Sur chaque chromatogramme, a été figuré l'emplacement des témoins de chromatographie, ayant migré parallèlement.

2° *In vitro*. — L'activité des enzymes de méthylation ne semble pas altérée par la présence de l'acétylcholine (tableau II), mais l'adrénaline néoformée ne comporte aucune radioactivité, donc les —CH_3 ne proviennent pas de l'acétylcholine ajoutée (*fig.* 2).

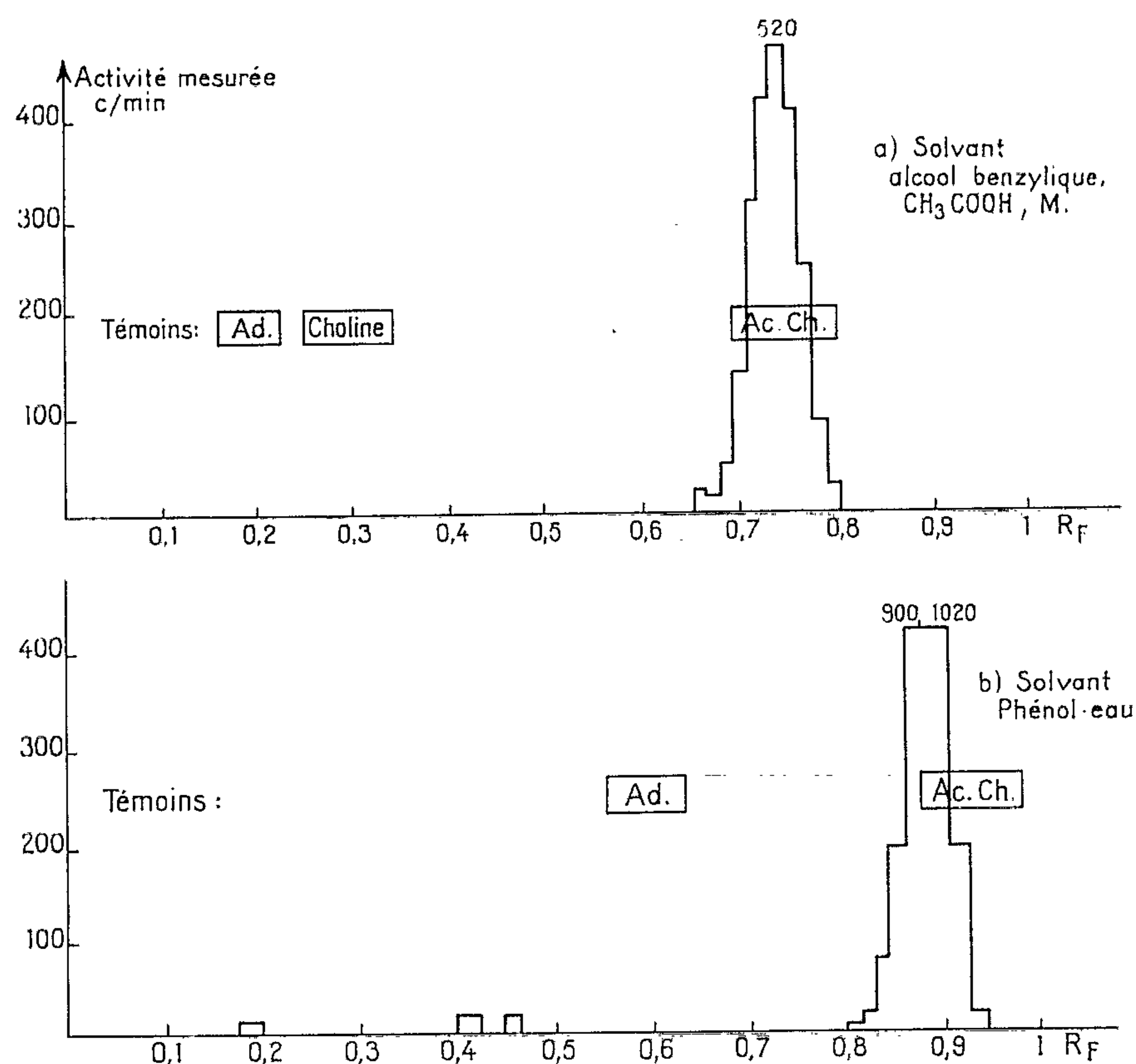


Fig. 2. — Radiochromatogramme obtenu à partir d'un broyat de médullosurrénale, après incubation avec acétylcholine ¹⁴C analysé en deux systèmes solvants.

TABLEAU II.

Dosage des catécholamines dans l'homogénat de surrénale.

Poids de glande (mg).	µg/g glande avant.	µg/g glande après incubation.	Bilan (µg/g glande).
230	A = 2 482	2 817	+335
	NA = 3 204	2 921	—283
155	A = 1 270	1 412	+142
	NA = 3 806	4 754	+948

N. B. — 1° Les tissus ont été additionnés de noradrénaline stable (500 µg), ce qui explique les teneurs élevées mentionnées dans ce tableau.

2° La synthèse de la NA continue dans la glande, c'est pourquoi le bilan peut être positif à la fois pour l'adrénaline et la noradrénaline.

3. Discussion et conclusion. — Ces résultats expérimentaux permettent de dire que chez le Chien les radicaux méthyle de l'acétylcholine ne sont pas transférables sur la noradrénaline, même lorsque l'acétylcholine stimule fortement la synthèse et la sécrétion d'adrénaline par la cellule médullo-surrénale.

L'hypothèse émise en début de ce travail, n'a pas été vérifiée par l'expérience. Le rôle de l'acétylcholine au niveau de la cellule chromaffine est donc celui d'un simple excitant, dont l'action ne s'exerce vraisemblablement qu'à la surface cellulaire (dépolarisation) sans doute en en modifiant l'équilibre ionique qui en régit la polarisation. Un tel effet « limité » de l'acétylcholine rentre bien d'ailleurs dans le cadre de ce qu'on sait sur la physiologie générale de la médullosurrénale. L'hypothèse d'Elliott (1912) [15], Dale [16], Houssay [17], Hermann [18], confirmée par de nombreux travaux expérimentaux l'assimile à un ganglion sympathique. Or la synapse ganglionnaire est une synapse cholinergique [19]. A ce niveau, le rôle de l'acétylcholine se limite à une dépolarisation locale qui est le reflet de l'excitation du neurone post-ganglionnaire. La sécrétion du médiateur adrénergique est en ce cas un phénomène qui se produit au niveau de la synapse terminale neuroviscérale, phénomène lointain par rapport au ganglion, auquel ne peut prétendre participer l'acétylcholine de la synpase ganglionnaire. D'ailleurs, même dans le système végétatif orthosympathique excitation, sécrétion et méthylation apparaissent comme indépendants. Chez le Lapin l'effet stimulant de l'acétylcholine sur la médullosurrénale est réel, mais l'hormone livrée est surtout la noradrénaline et un résultat assez semblable est obtenu chez le Chiot à la naissance [20].

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) E. Bulbring, *Brit. J. Pharmacol.*, 4, 1949, p. 234.
(2) D. T. Masuoka, W. G. Clark et H. F. Schott, *Fed. Proceed.*, 17, 1958, p. 105.
(3) H. S. von Euler et I. Floding, *Acta Physiol. Scand.*, 42, 1958, p. 251.
(4) H. Hermann, M. Berger, J. F. Cier et Mme L. Peyrin, *C. R. Soc. Biol.*, 153, no 1, 1959, p. 92.
(5) J. P. Cier et L. Peyrin, *C. R. Soc. Biol.*, 154, no 3, 1960, p. 634.
(6) J. F. Cier et L. Peyrin, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 52.
(7) L. Peyrin et J. F. Cier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 239.
(8) L. Peyrin et J. F. Cier, *Rev. franç. Ét. Clin. et Biol.*, 4, 1962, p. 394.
(9) E. B. Keller, R. A. Boissonas et V. du Vignaud, *J. Biol. Chem.*, 183, 1950, p. 627.
(10) N. Kirschner et Mc C. Goodall, *Biochem. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 658.
(11) W. Verly, *Thèse d'agrégation*, Liège, 1956.
(12) W. Verly, *Arch. Intern. Physiol. Bioch.*, 64, 1956, p. 309.
(13) J. F. Cier et L. Peyrin, *J. Physiol.*, 54, 1962, p. 537.
(14) H. Hermann, M. Berger, L. Peyrin, R. Mornex et J. Vial, *Path. Biol.*, 9, 1961, p. 2229.
(15) T. R. Elliott, *J. Physiol.*, 36, 1912, p. 374; 44, 1913, p. 285.
(16) H. H. Dale, *J. Pharmacol. u. exper. Therap.*, 6, 1914, p. 147.
(17) B. Houssay et E. A. Molinelli, *Amer. J. Physiol.*, 17, 1926, p. 184.
(18) H. Hermann, F. Jourdan, G. Morin et J. Vial, *C. R. Soc. Biol.*, 123, 1936, p. 897.
(19) J. F. Cier et A. Cier, *Lyon Pharmaceutique*, no 7, 1954, p. 199 et no 8, 1954, p. 231.

(20) J. F. Cier et J. Klepping, *L'adrénaline et la noradrénaline dans la régulation des fonctions homoestasiques* (*Colloque intern. C. N. R. S.*, octobre 1957).

(21) Molécule synthétisée par L. Pichat, Directeur du Laboratoire des Molécules marquées au Centre de l'Énergie atomique de Saclay.

(22) La préparation de l'animal d'expérience est rapportée en détail dans un travail antérieur, 1961 (7).

(23) Les techniques détaillées seront rapportées dans un Mémoire ultérieur.

(*Laboratoire de Physiologie A de la Faculté de Médecine de Lyon, 8, av. Rockefeller, Lyon.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Les emplois scientifiques du mot* herba *dans la* Naturalis Historia *de Pline l'Ancien*. Note (*) de Mlle **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le mot *herba* est un terme essentiel de la classification végétale qui se dégage de l'œuvre de Pline. Avec *arbores* et *frutices*, *herbæ* constituerait une des trois grandes divisions de la première accolade; il se retrouverait encore à la seconde ligne de subdivisions, tandis qu'*herba*, associé à d'autres mots, apparaîtrait dans la colonne des noms spécifiques. Des observations botaniques précises commencent à définir le type herbacé. Enfin dans son sens le plus général, *herba* correspond à notre mot plante.

C'est naturellement dans l'œuvre de Pline l'Ancien qu'*herba* devait rencontrer ses emplois les plus scientifiques.

Le pluriel, *herbæ*, constitue d'abord une division de la classification végétale de Pline. Comme les naturalistes antiques, le savant n'imagine aucunement la notion de classification; mais sans doute sait-il, parce qu'il a recueilli les Histoires naturelles de tout ce qu'il y a dans le Monde, la nécessité de préciser le sens des termes que propose le langage courant. L'opposition principale habituelle est entre *arbor* et *herba;* taille et caractère, ligneux ou non, suffisent à leur distinction. Sous le même vocable *lotos* figurent trois plantes : le *lotos arbor* est notre Micocoulier (*Celtis australis*), *insignem arborem... quam vocant celtin* (13, 17; arbre remarquable qu'on appelle *celtis*) dont Rome avait des exemplaires célèbres dans le bois sacré de Lucine (16, 44); le *lotos herba* est l'un de nos mélilots herbacés, tandis qu'un troisième *lotos*, plante aquatique du Nil (13, 17) ne saurait être confondu avec les deux autres.

Mais entre les deux termes extrêmes, *arbor*, *herba*, Pline intercale le terme *frutex*, déjà rencontré chez Lucrèce, Varron, Columelle. On ne saurait le traduire exactement ni par arbrisseau comme le voudrait Tournefort ([1]), ni par arbuste; mais il correspond à tous deux à la fois. Pour Pline, la limite entre *frutices* et *arbores* est d'ailleurs indécise. Au livre 16, qui traite pourtant des arbres sauvages, il est parlé d'un roseau, *juxta terram fruticis modo se spargens* (16, 66; qui s'étale près du sol comme un arbuste) et les ronces aussi sont des *frutices*. La série est donc : *arbores, frutices, herbæ*; mais les trois mots sont assez rarement associés, par exemple au livre 22, 46. *Signa erunt tot herbæ, tot arbores fruticesque...* (les signes en seront une multitude d'herbes, d'arbres et d'arbustes). La qualité du choix fait par Pline sera confirmée au XVIIe siècle : John Ray construira sa *Methodus Plantarum nova* ([2]) en répartissant les plantes en trois classes : *arbores, frutices, herbæ*.

Pour Pline, dans le cadre général ainsi tracé, vont venir se loger d'autres termes imposés par la vie humaine; et d'abord *fruges* et *hortensia*. La première phrase du livre 18, presque au milieu de la partie botanique, esquisse un plan qui est valable à la fois pour la classification végétale et pour l'Ouvrage de Pline. *Præter arbores et frutices* fait allusion à ce qui a été traité du livre 12 au livre 17, arbres et arbrisseaux; le livre 18 va présenter les *fruges;* les suivants parleront des plantes de jardin et des fleurs (*natura... hortorum ac florum*) et la partie botanique de l'ouvrage se terminera sur le domaine immense des herbes (*herbarum immensa contemplatione*).

Fruges a un sens plus général que celui des dictionnaires qui est : grains, céréales, moissons; car *sunt duo prima earum genera, frumenta et legumina* (18,9; de ceux-ci il y a deux genres principaux, céréales et légumineuses). Les unes et les autres qui sont l'objet de larges cultures et dont le produit est également leurs graines, sont des herbes sans doute par leur taille; mais dans le livre qui leur est consacré, elles ne sont pas une seule fois désignées par ce mot lorsqu'elles sont développées et rien ne vient préciser qu'alors la plante, avec ses épis et ses graines, mérite encore le nom *herba*. Les plantes de jardin qui répondent au terme *hortensia*, ne sont pas non plus présentées comme des herbes. Par exemple, pour l'asperge : *Omnium hortensiorum lautissima cura asparagis* (19,42; la culture la plus distinguée de toutes les plantes de jardin est celle de l'asperge). Et quand Tibère dans les campagnes de Germanie trouve des asperges sauvages, il dit : *herbam quandam nasci simillimam asparago* (19,42; qu'il naît une certaine herbe très semblable à l'asperge). De même que pour les légumes, les *flores* peuvent être produites par des plantes de jardin ou par des plantes sauvages. Le caractère commun à toutes ces plantes de culture, *fruges. hortensia, flores*, c'est qu'elles sont semées; *sativa*, qui veut dire les plantes cultivées, est formé sur le degré réduit de la racine $se\partial_1$ $s\partial_1$ « semer » qui a donné *sero, satum*; et parmi les plantes que leur taille désigne pour être des herbes, ne méritent vraiment le nom d'*herbæ* que celles qui, sauvages, *silvestres*, se multiplient sans être semées. Le lin, au début du livre 19, pose un problème : *seritur, ac dici neque inter fruges, neque inter hortensia potest;* (on le sème et on ne peut le classer ni parmi les *fruges*, ni parmi les *hortensia*) c'est à contre-cœur que Pline le qualifie d'*herba;* car on le sème. Tandis que pour le *spartium*, étudié après le lin, si Pline écrit : *Herba et hæc sponte nascens et quæ non queat seri* (19,7; c'est une herbe et celle-ci naissant spontanément et ne pouvant être semée), c'est en somme la définition de ce qu'il appelle *herba* au sens propre qu'il vient de donner.

On pourrait ainsi, en anticipant, présenter la classification végétale par des accolades, comme on le fera à partir de Raius. *Herbæ* y figurerait deux fois : dès la première accolade, opposé à *arbores* et *frutices;* puis sur la deuxième ligne, l'accolade de cet *herbæ* comprendrait : *fruges, hortensia, flores, herbæ proprie dictæ*. Ce dernier terme à son tour commanderait une très grande accolade et là, *herba* peut jouer à nouveau un rôle

à l'échelon des espèces et parfois déjà des genres, de ce que Pline exprime par *genus*, défini par un *proprium nomen; est et alia herba proprio nomine onochyles* (22, 25; il y a une autre herbe dont le nom spécifique est...). Ce nom spécifique est fait le plus souvent d'un seul mot; mais dans un petit nombre de cas, de l'ordre de 40 à 50 sur environ 1000 noms d'herbes, *herba* figure dans le nom spécifique. On ne saurait s'en passer dans : *lingua herba nascitur circa fontes* (24, 108; l'herbe langue croît auprès des fontaines); de même, *herba* accompagnant un adjectif : *Scythica herba, herba Sabina*, font référence à l'origine géographique de la plante; *herba Lysimachia, herba Fulviana*, à l'inventeur d'une simple; d'autres épithètes expriment la propriété la plus caractéristique de la plante : *herba lactaria* (26, 39; herbe au lait) pour le genre euphorbe qui donne un latex, *herba lanaria* (24, 104; herbe à la laine) pour une herbe qui sert à laver la laine. Parfois, d'ailleurs, on omet *herba : Scythica vulnera curant* (26, 87; on soigne les blessures avec la Scythique). La plupart des emplois de *herba* se fait avec des substantifs qui sont la transcription latine ou l'emprunt direct du nom grec de la plante : *Androsaces herba, Chamæleon herba-Orchis herba, herba pæonia*, comme s'il était utile qu'*herba* vînt éclairer un peu le sens d'un vocable étranger. *Herba* est généralement le second mot, mais parfois le premier. Si dans certains cas l'association des deux substantifs en apposition est indiscutable (*Theliphonon herba ab aliis scorpion vocatur*, 25, 75; l'herbe Théliphon est appelée par d'autres scorpion), leur juxtaposition ne constitue pas une preuve en faveur d'une apposition. *Myagros herba ferulacea est* (27, 81; l'herbe Myagros est du type de la férule) peut être interprété : *Myagros herba est ferulacea* par analogie avec *Ageratum ferulacea est* (27, 4), mais *herba* peut être attribut : *Myagros est herba ferulacea* (le Myagros est une herbe du type de la férule); il est donc impossible de dénombrer les cas d'apposition.

A côté d'une signification botanique en rapport avec la classification; il commence à s'organiser dans l'œuvre de Pline l'image du type végétal herbacé. Voici quelques observations scientifiques mettant en jeu *herba* et qui montrent que Pline a regardé avec soin des graines germant : *Ex hordeo alterum caput grani in radicem exit, alterum in herbam* (18, 10; d'après l'exemple de l'orge, un point capital du grain donne en sortant la racine, l'autre l'herbe); traduire *caput* par extrémité serait une erreur. *Cum omnes herbæ folium primum emittant, mox in caulem rotunduntur...* (21, 66; tandis que toutes les herbes émettent d'abord une feuille et bientôt s'arrondissent en une tige) décrit une germination de Monocotylédones, si l'on maintient à *folium* son sens de singulier. Mais les Céréales qui sont des *fruges* et non des *herbæ* au sens propre, nous montrent les feuilles qui se multiplient au ras du sol; la plante est alors *in herba*, conformément à notre expression « le blé en herbe », employée déjà cinq fois par Pline dans le seul livre 18. Le développement continue : Pline sait qu'après avoir été *in herba*, beaucoup d'herbes montent *in festucam :*

cum herba creverit in festucam (18, 67), c'est-à-dire développent un chaume, une tige sur laquelle se forment des graines. *Herba* prend dans tous ces cas le sens : partie herbacée de la plante, opposée aussi bien à la racine : *hanc herbam radicemve ejus* (27, 39; cette herbe ou la racine de celle-ci) qu'à la tige : *caulis*, *festuca*.

Enfin *herba*, au singulier, exprime souvent une idée que ne saurait rendre notre « herbe », beaucoup plus limité dans son sens que ne l'était *herba* en latin, du fait de la richesse verbale dont nous disposons. On pourrait le traduire par plante herbacée, portant l'attention sur plante, herbacée étant là simplement pour dire qu'on ne l'emploirait pas à propos d'un arbre ou d'un arbrisseau. On l'a donc souvent à juste titre traduit par plante. Car il n'y a pas en latin de mots aussi général que notre mot : plante, tandis que pour exprimer cette idée, nous disposons encore du substantif : végétal. Si Quicherat [3] indique pour le traduire : « plante, tout végétal, *planta*, *æ*, Cic. Col., *herba*, *æ*, Cic. », il se laisse, plaçant *planta* d'abord, tromper par la morphologie identique. Il est frappant qu'il ne puisse donner de références à Pline dont 15 livres portent sur l'histoire des plantes. En latin, *planta* a en réalité un sens tout différent : ce qu'on peut planter pour multiplier un végétal; *herba* au contraire a le sens général qui convient ici.

Certes on trouve chez Pline, comme avant lui, d'autres sens de *herba* empruntés à la langue courante et aux diverses pratiques de l'agriculture (fourrage, mauvaises herbes), de la médecine et de la magie. Mais on doit considérer qu'avec Pline, des sens scientifiques du mot sont nés, qui légitimeront son emploi dans les premières classifications botaniques.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) J. P. TOURNEFORT, *Institutiones Rei Herbariæ*, Paris, 1700.

(2) J. RAIUS, *Methodus Plantarum nova*, Londres, 1682.

(3) L. QUICHERAT, *Dictionnaire Français-Latin*, 36e édition, Paris, 1901.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

ARITHMÉTIQUE. — *Sur le nombre de solutions non négatives d'une équation diophantienne linéaire à k inconnues.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Le nombre de solutions de $\sum a_i \chi_i = n$ est la somme d'un polynome en n et d'une fonction périodique. On exprime cette dernière par n et les a explicitement [1].

Soit une équation diophantienne à k inconnues $aX+bY+cZ+\ldots+lT=n$, dont les coefficients sont positifs et premiers deux à deux. On sait que le nombre C_n de ses solutions non négatives est défini par la fraction génératrice

$$F(t)=\frac{1}{(1-t^a)(1-t^b)\ldots(1-t^l)}=\sum_0^\infty C_n t^n,$$

et que par suite il est de la forme $C_n = f(n) + \psi(n)$, où $f(n)$ est un polynome de degré $k-1$ et $\psi(n)$ une fonction qui a pour période le produit $abc \ldots l$ des coefficients. Plusieurs auteurs, notamment Sylvester et Weihrauch, ont déterminé $f(n)$ [2], mais aucun n'a donné une expression explicite de

$$\psi(n)=\Phi_a(n)+\Phi_b(n)+\ldots+\Phi_l(n).$$

Par raisons de symétrie, il suffira d'exprimer $\Phi_a(n)$, fonction de période a.

Soient A, A' deux racines conjuguées distinctes de $1-t^a=0$. Détachons de $F(t)$ l'élément relatif au pôle A, qui est simple puisque $a, b, \ldots, l$ sont premiers deux à deux

$$\frac{1}{(1-t^a)(1-t^b)\ldots(1-t^l)}=\frac{\mathcal{A}}{1-At}+G(t).$$

$\mathcal{A}$ est la limite vers laquelle tend $(1-At)/[(1-t^a)(1-t^b)\ldots(1-t^l)]$, quand $t\to A'$. Or

$$\lim_{t\to A'}\frac{1-t^a}{1-At}=a.$$

Donc

$$\mathcal{A}=\frac{1}{a(1-A'^b)(1-A'^c)\ldots(1-A'^l)}.$$

Les éléments de $F(t)$ relatifs aux pôles A' et A donnent donc dans C_n

$$\frac{A'^n}{a(1-A^b)(1-A^c)\ldots(1-A^l)}+\frac{A^n}{a(1-A'^b)(1-A'^c)\ldots(1-A'^l)},$$

qui devient pour $A=e^{i\alpha}$, et donc

$$\frac{1}{1-A^b}=\frac{e^{\frac{\pi-b\alpha}{2}i}}{2\sin\frac{b\alpha}{2}},$$

$$\frac{e^{\frac{(k-1)\pi-\alpha(2n+b+c+\ldots+l)}{2}i}}{2^{k-1}a\sin\frac{b\alpha}{2}\sin\frac{c\alpha}{2}\ldots\sin\frac{l\alpha}{2}}+\frac{(-1)^{k-1}e^{\frac{(k-1)\pi+\alpha(2n+b+c+\ldots+l)}{2}i}}{2^{k-1}a\sin\frac{b\alpha}{2}\sin\frac{c\alpha}{2}\ldots\sin\frac{l\alpha}{2}}$$
$$=\frac{\cos\frac{(k-1)\pi-\alpha(2n+b+c+\ldots+l)}{2}}{2^{k-2}a\sin\frac{b\alpha}{2}\sin\frac{c\alpha}{2}\ldots\sin\frac{l\alpha}{2}}.$$

1° *a est impair.* — Dans $\alpha=(2\pi/a)\,p$, le facteur p prend les valeurs entières de 1 à $(a-1)/2$. Donc

$$(1)\qquad \Phi_a(n)=\frac{1}{2^{k-2}a}\sum_{1}^{p=\frac{a-1}{2}}\frac{\cos\left[\frac{(k-1)\pi}{2}-\frac{\pi(2n+b+c+\ldots+l)p}{a}\right]}{\sin\frac{\pi b}{a}p\sin\frac{\pi c}{a}p\ldots\sin\frac{\pi l}{a}p}.$$

2° *a est pair.* — Le pôle (-1) de $F(t)$, qui est son propre conjugué, donne dans C_n le terme

$$\frac{(-1)^n}{a[1-(-1)^b][1-(-1)^c]\ldots[1-(-1)^l]}=\frac{(-1)^n}{2^{k-1}a},$$

car $b, c, \ldots, l$, premiers avec a, sont impairs. D'autre part, dans $\alpha=(2\pi/a)\,p$, le facteur p prend les valeurs entières de 1 à $(a-2)/2$. Par suite,

$$(2)\qquad \Phi_a(n)=\frac{(-1)^n}{2^{k-1}a}+\frac{1}{2^{k-2}a}\sum_{1}^{p=\frac{a-2}{2}}\frac{\cos\left[\frac{(k-1)\pi}{2}-\frac{\pi(2n+b+c+\ldots+l)p}{a}\right]}{\sin\frac{\pi b}{a}p\sin\frac{\pi c}{a}p\ldots\sin\frac{\pi l}{a}p}.$$

Si $a=1$ ou 2, $1-t^a=0$ n'a pas de racine autre que 1, ou n'en a qu'une qui est (-1). Pour que les formules (1) ou (2) s'appliquent aussi dans ce cas, *il faut convenir que* $\sum_1^{p=0}H(p)=0$.

Remarques. — 1° L'expression explicite du terme périodique $\psi(n)$ (que certains auteurs estimaient impossible à établir), présente d'abord un *intérêt théorique*, puisqu'elle montre comment interviennent les paramètres.

2° Si tous les paramètres sont numériques, *il suffit de calculer* $\psi(n)$ *à 0,1 près*, car on sait que C_n est entier.

3° On peut souvent simplifier notablement la forme de C_n, grâce au symbole $\|a\|$, qui désigne l'entier le plus voisin d'un nombre a. Ainsi pour $2X+3Y+5Z=n$,

$$C_n=\left\|\frac{n(n+10)}{60}+\frac{1}{3}+\frac{(-1)^n}{8}\right\|,$$

en négligeant une partie, inférieure à 1/2 en valeur absolue quel que soit n.

4° En remarquant que

$$aX+bY+\ldots+lT=n,\qquad X, Y, \ldots, T>0$$

a autant de solutions que

$$aX + bY + \ldots + lT = n - (a + b + \ldots + l), \qquad X, Y, \ldots, T \geqq 0,$$

on voit que leur nombre est

$$C'_n = f[n - (a + b + \ldots + l)] + \psi[n - (a + b + \ldots + l)].$$

Dans le second terme de C'_n figure donc

$$\cos\left[\frac{(k-1)\pi}{2} - \frac{\pi(2n - b - c - \ldots - l)p}{a}\right]$$

au lieu de

$$\cos\left[\frac{(k-1)\pi}{2} - \frac{\pi(2n + b + c + \ldots + l)p}{a}\right].$$

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) Dans une Note précédente j'ai résolu la question pour une équation à deux ou à trois inconnues (*Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4566).

([2]) Posons

$$\frac{1}{\Pi(1 - t^a)} = \frac{1}{(1-t)^k} g(t) \qquad \text{et} \qquad g(1-x) = h(x).$$

Une expression de $f(n)$ est alors

$$f(n) = h(0)\, C_{n+k-1}^{k-1} + \frac{h^{(1)}(0)}{1!} C_{n+k-2}^{k-2} + \ldots + \frac{h^{(k-2)}(0)}{(k-2)!} C_{n+1}^{1} + \frac{h^{(k-1)}(0)}{(k-1)!}.$$

ALGÈBRE. — *Demi-groupes homomorphes à un groupoïde, groupes homomorphes à un quasi-groupe.* Note (*) de M. **Maurice Koskas**, présentée par M. Gaston Julia.

Pour étudier les demi-groupes homomorphes à un groupoïde, on introduit les notions de complexes associatifs, et de fermeture associative. On étudie ensuite l'extension d'un groupe par un quasi-groupe idempotent, et l'on définit un foncteur de la catégorie des quasi-groupes dans la catégorie des groupes.

Dans les paragraphes 1 et 2, G désigne un groupoïde fixé.

1. Complexes et éléments associatifs d'un groupoïde.

Notation. — Soient $a_1, \ldots, a_n$ des éléments de G, et soit γ un groupement des indices $1, \ldots, n$, respectant leur ordre. Le produit des a_i suivant le groupement γ est noté $\prod_{\substack{i=1\\(\gamma)}}^{n} a_i$

Définition. — Un complexe A de G est dit *associatif*, s'il possède la propriété suivante : $\forall a_1, \ldots, a_n \in G$, γ, γ', groupement des indices $1, \ldots, n$ respectant leur ordre,

$$\prod_{\substack{i=1\\(\gamma)}}^{n} a_i \in A \;\Rightarrow\; \prod_{\substack{i=1\\(\gamma')}}^{n} a_i \in A.$$

En particulier, on a

$$\forall a, b, c \in A, \qquad (ab)c \in A \;\Rightarrow\; a(bc) \in A.$$

La famille des complexes associatifs de G, et de la partie vide est notée $\mathcal{A}$.

Proposition. — $\mathcal{A}$ *est un sous-treillis complet, complémenté de* P (G). *On a, de plus,*

$$A \in \mathcal{A}, \quad B \subseteq G \;\Rightarrow\; A \cdot\!\!\cdot B \in \mathcal{A}, \quad A \,.\!\cdot\, B \in \mathcal{A}.$$

Définition. — On appelle *fermeture associative* de G, l'application $\mathcal{O}_G$ de $\mathcal{P}$ (G) dans $\mathcal{P}$ (G), qui associe à toute partie de G, le plus fin élément de $\mathcal{A}$ la contenant.

Proposition. — *Soit* A *une partie de* G *on a*

$$\mathcal{O}_G(A) = \bigcup_{n=1}^{\infty} A_n,$$

où les A_n *forment une suite croissante de parties, définies par récurrence de la façon suivante :*

$$A_1 = A; \quad \ldots; \quad A_{n+1} = \left\{ x \in G : \exists a_1, \ldots, a_n \in G, \gamma, \gamma' \text{ groupements des indices } 1, \ldots, n \text{ respectant leur ordre tels que : } x = \prod_{\substack{i=1\\(\gamma)}}^{n} a_i ; \prod_{\substack{i=1\\(\gamma')}}^{n} a_i \in A_n. \right.$$

On a, en outre,

$$\mathcal{O}_G(A) = \bigcup_{x \in A} \mathcal{O}_G(x).$$

Enfin, lorsque A *est un sous-groupoïde de* G, *il en est de même de* $\mathcal{O}_G(A)$.

Proposition. — *Soient* $x \in G$, $y \in G$. *On a*

$$x \in \mathcal{O}_G(y) \iff y \in \mathcal{O}_G(x),$$
$$\mathcal{O}_G(xy) \supseteq x\mathcal{O}_G(y) \cup \mathcal{O}_G(x)y.$$

Éléments associatifs d'un groupoïde :

Définition. — Un élément a de G est dit *associatif*, lorsque, chaque fois que a figure dans un produit d'éléments de G, ce produit est indépendant de l'ordre des parenthèses.

L'ensemble des éléments associatifs de G est un idéal éventuellement vide.

Nous verrons plus loin, lorsque G est un quasi-groupe, un exemple d'éléments associatifs.

2. Relations d'équivalence associatives d'un groupoïde.

Définition. — Une relation d'équivalence $\mathcal{R}$ de G est dite *associative* si elle possède la propriété suivante :

$\forall a_1, \ldots, a_n \in G$, γ, γ' groupements des indices 1, ..., n, respectant leur ordre, on a

$$\prod_{\substack{i=1 \\ (\gamma)}}^{n} a_i \equiv \prod_{\substack{i=1 \\ (\gamma')}}^{n} a_i \bmod \mathcal{R}.$$

L'ensemble des équivalences associatives (ou associatives et régulières) de G est une famille de Moore.

Proposition. — *Soient* G *et* G′ *deux groupoïdes, et* f *un homomorphisme de* G *sur* G′. *Soit* $\mathcal{R}$ *l'équivalence associée à* f. *Pour que* $\mathcal{R}$ *soit associative, il faut et il suffit que* $G/\mathcal{R}$ *soit un demi-groupe.*

Proposition. — *Soit* ρ_G *l'équivalence définie sur* G *à partir de la famille* $\mathcal{A}$ *des parties associatives de* G, *de la manière suivante :*

$$x \rho_G y \iff \forall A \in \mathcal{A}, \quad x \in A \iff y \in A.$$

ρ_G *est la plus fine équivalence associative et régulière de* G. *On a, de plus,*

$$x \rho_G y \iff \mathcal{O}_G(x) = \mathcal{O}_G(y).$$

La notion d'équivalence associative permet de généraliser certains théorèmes de P. Dubreil.

Rappelons notamment la proposition suivante indiquée par M. J. Vaquer en 1955.

Proposition. — *Soit* S *un sous-groupoïde réflectif, unitaire, associatif, net de* G. *Soit* $\mathcal{R} = \mathcal{R}_S = {}_S\mathcal{R}$ *l'équivalence principale associée à* S. $\mathcal{R}$ *est associative et régulière, et* $G/\mathcal{R}$ *est un groupe homomorphe à* G. *Réciproquement, tout groupe homomorphe à* G *s'obtient de cette façon.*

On peut de même étudier les groupes avec zéro, homomorphes à G. Leur étude fait apparaître le rôle important joué par les sous-groupoïdes de G, réflectifs, unitaires, associatifs [1].

3. Quasi-groupes. — Si G est un quasi-groupe, G/ρ_G est un groupe. Cette remarque suggère la

Définition. — Un groupoïde G est dit un *quasi-groupe généralisé* si G/ρ_G est un groupe.

Proposition. — *Soit* G *un groupoïde. Les conditions suivantes sont équivalentes :*

a. G *est un quasi-groupe généralisé;*

b. Tout demi-groupe homomorphe à G *est un groupe;*

c. Tout complexe associatif de G *est net;*

d. Il existe un sous-groupoïde U *de* G, *associatif, net, unitaire, réflectif, tel que, pour tout* $u \in G$, $U:u$ *soit associatif minimal.*

Définition. — On appelle *complexe unitif* d'un quasi-groupe généralisé G, le noyau U_G de l'homomorphisme canonique de G sur G/ρ_G.

Remarquons que le complexe U de la proposition précédente est égal à U_G.

On pourra trouver dans [1] une étude des équivalences associatives, régulières d'un côté d'un quasi-groupe généralisé.

Fermeture associative dans un quasi-groupe. — La proposition suivante a été obtenue en collaboration avec G. Mattenet.

Proposition. — *Soit* A *un complexe d'un quasi-groupe* G. *On a*

$$\mathcal{O}_G(A) = AU_G = U_G A.$$

Cette proposition a différentes conséquences, en particulier :

Proposition. — *Tout complexe associatif d'un quasi-groupe* G *est un élément associatif de* $\mathfrak{T}(G) = G_1$. *La famille des complexes associatifs de* G *est un sous-demi-groupe de* G_1.

Comportement du complexe unitif vis-à-vis des homomorphismes :

Proposition. — *Soient* G *et* G′ *deux quasi-groupes, et* f *un homomorphisme de* G *dans* G′. *On a*

$$f(U_G) \subseteq U_{G'}.$$

Définition. — Un quasi-groupe G est dit *plat*, si, pour tout sous-quasi-groupe G′ de G, on a

$$U_{G'} = U_G \cap G'.$$

Proposition. — *Pour qu'un quasi-groupe* G *soit plat, il faut et il suffit que pour tout sous-quasi-groupe* G′ *de* G, $\rho_{G'}$ *soit la restriction de* ρ_G *à* G′.

Un exemple important de quasi-groupe plat est fourni par la

PROPOSITION. — *Si l'ensemble* $\mathcal{E}$ *des idempotents d'un quasi-groupe* G *est un complexe associatif de* G, G *est plat, et l'on a, pour tout sous-quasi-groupe* G' *de* G,

$$U_{G'} = \mathcal{E} \cap G'.$$

COROLLAIRE. — *Tout groupe, tout quasi-groupe idempotent, est plat.*

Extension d'un quasi-groupe idempotent par un groupe. — Soient g un groupe, et U un quasi-groupe idempotent. Nous allons donner une construction (ce n'est pas la plus générale) d'un quasi-groupe G qui admet U pour complexe unitif, et g pour plus fin groupe homomorphe.

Soit φ une fonction de $U \times g$ dans U possédant les deux propriétés suivantes :

$$\forall u,\quad u' \in U,\qquad y \in g,\qquad \varphi(u, y) = \varphi(u', y) \;\Rightarrow\; u = u';$$
$$\forall y \in g,\quad u \in U,\quad \exists v \in U:\; v = \varphi(u, y).$$

[La fonction $\varphi_0(u, y) = u$ vérifie ces conditions.]

Posons, d'autre part,

$$U^* = U \cup \{e\},\qquad \text{avec}\quad ue = eu,\quad \forall u \in U.$$

Soit enfin ψ une fonction de $g \times g$ dans U^* telle que

$$\psi(1, 1) = e\quad (1 \text{ étant l'élément neutre de } g).$$

[La fonction $\psi_0(x, y) = e$ vérifie cette condition.]

Soit $G = g \times U$. On définit sur cet ensemble une loi de composition, en posant

$$\forall (x, u), (y, v) \in g \times U:\quad (x, u)(y, v) = (xy, \psi(x, y)(\varphi(u, y) v)).$$

PROPOSITION. — *Muni de cette loi de composition,* G *est un quasi-groupe qui admet* U *pour complexe unitif, et* g *pour plus fin groupe homomorphe.*

Le foncteur $\mathcal{G}$. — Soient G et G' deux quasi-groupes, et f un homomorphisme de G dans G'. Soient $g = G/\rho_G$, $g' = G'/\rho_{G'}$.

On vérifie immédiatement qu'on peut définir, à partir de f, un homomorphisme noté $\mathcal{G} f$ de g dans g'.

Les correspondances $G \to g$ et $f \to \mathcal{G} f$ définissent un foncteur $\mathcal{G}$ de la catégorie des quasi-groupes dans la catégorie des groupes.

PROPOSITION. — *En conservant les notations précédentes, on a*

$$f \text{ surjectif} \qquad \Rightarrow\quad \mathcal{G} f \text{ surjectif},$$
$$f \text{ injectif et } G' \text{ plat} \quad \Rightarrow\quad \mathcal{G} f \text{ injectif}.$$

Ce foncteur permet dans une certaine mesure de ramener l'étude des quasi-groupes à celle des groupes.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) M. KOSKAS, *Séminaire d'algèbre et théorie des nombres*, 1963.

(*Fondation du Cambodge, Cité Universitaire, Paris* 14e).

ALGÈBRE. — *Sur les complétés des anneaux nœthériens et les séries formelles restreintes.* Note (*) de M. **Paolo Salmon**, présentée par M. René Garnier.

Établissement de critères de régularité et de factorialité pour les complétés des anneaux $\mathfrak{m}$-adiques nœthériens et, en particulier, pour les anneaux des séries restreintes; ces résultats généralisent des propriétés obtenues par l'auteur dans (8). On montre aussi des exemples d'anneaux de séries restreintes non factoriels sur un anneau de base factoriel.

1. Les anneaux qu'on considère sont supposés commutatifs, à élément unité, et nœthériens. Les topologies qu'on considère sur certains de ces anneaux sont toujours du type $\mathfrak{m}$-adique. La terminologie est celle introduite dans (8) avec cette précision : un anneau A topologisé par une topologie $\mathfrak{m}$-adique est noté (A, $\mathfrak{m}$) chaque fois qu'il faut rappeler la topologie dont A est muni.

Proposition 1. — *Soient* A *un anneau régulier,* $\mathfrak{m}$ *un idéal de* A. *Alors le complété* $\hat{A}$ *de* A *pour la topologie* $\mathfrak{m}$*-adique est aussi un anneau régulier.*

Cette proposition est une conséquence de (4) (chap. III, § 3, prop. 8) et du fait qu'un anneau local est régulier si et seulement si son complété est régulier [*cf.*, par exemple, (12), chap. VIII, § 11].

Proposition 2. — *Soit* B *un anneau intègre localement factoriel, soit* $\mathfrak{m}$ *un idéal de* B *contenu dans le radical de* B *tel que l'anneau* B/$\mathfrak{m}$ *soit factoriel. Alors* B *est aussi factoriel.*

On démontre cette proposition, qui généralise la proposition 3 de (8), à l'aide de quelques propriétés d'algèbre homologique qui se trouvent dans (4) (chap. II).

Corollaire. — *Soient* A *un anneau régulier,* $\mathfrak{m}$ *un idéal de* A *tel que* A/$\mathfrak{m}$ *soit factoriel. Alors si le complété* $\hat{A}$ *de* A *pour la topologie* $\mathfrak{m}$*-adique est intègre,* $\hat{A}$ *est aussi factoriel.*

En effet, « régulier » implique « localement factoriel », d'après le théorème d'Auslander-Buchsbaum [*cf.* (2)].

Théorème 1. — *Soit* A *un anneau régulier et factoriel,* $\mathfrak{m}$ *un idéal de* A *engendré par des éléments extrémaux* $m_1, \ldots, m_t$ *tels que les anneaux* $A/(m_1, \ldots, m_i)A$ *soient factoriels pour tout* $i\ (1 \leq i \leq t)$. *Alors le complété* $\hat{A}$ *de* A *pour la topologie* $\mathfrak{m}$*-adique est intègre, régulier et factoriel.*

On démontre ce théorème par récurrence sur la longueur t de l'A-suite $(m_1, \ldots, m_t)$ en utilisant le fait que si A est un anneau régulier et factoriel, l'anneau A[[X]] est factoriel [*cf.* (9), théor. 2.1 et aussi (3), théor. 3.2].

2. On déduit aussitôt des propositions 1 et 2 la proposition 3 et le théorème 2 suivants qui généralisent respectivement les théorèmes 2 et 3 de [8].

Proposition 3. — *Soient* A *un anneau régulier*, $\mathfrak{m}$ *un idéal de* A. *Alors l'anneau des séries restreintes* $(A, \mathfrak{m})\{X_1, \ldots, X_r\}$ *est régulier.*

Théorème 2. — *Soient* A *un anneau régulier intègre*, $\mathfrak{m}$ *un idéal contenu dans le radical de* A *tel que l'anneau* $A/\mathfrak{m}$ *soit factoriel. Alors l'anneau* $(A, \mathfrak{m})\{X_1, \ldots, X_r\}$ *est régulier et factoriel.*

Corollaire. — *Soient* A *un anneau local régulier*, $\mathfrak{m}$ *un idéal premier engendré par une* A-*suite tel que* $(A/\mathfrak{m})_{\mathfrak{p}}$ *soit factoriel pour tout idéal premier* $\mathfrak{p}$ *de* $A/\mathfrak{m}$ *de hauteur* $\leqq 3$. *Alors l'anneau* $(A, \mathfrak{m})\{X_1, \ldots, X_r\}$ *est factoriel.*

Ce corollaire est une conséquence d'un théorème de Grothendieck [*cf.* [5], exposé 11, cor. 3.14] qui a démontré et généralisé une conjecture de Samuel [*cf.* [10], n° 6].

Théorème 3. — *Soient* A *un anneau factoriel*, $\mathfrak{m}$ *un idéal de* A, $\hat{A}$ *le complété de* A *pour la topologie* $\mathfrak{m}$-*adique. Supposons que les anneaux* $A[[X]]$ *et* $(\hat{A}, \mathfrak{m}\hat{A})\{X\}$ *soient factoriels. Alors* $(A, \mathfrak{m})\{X\}$ *est aussi factoriel.*

On obtient ce résultat en montrant, à l'aide de quelques lemmes, que si $B = (A, \mathfrak{m})\{X\}$, $1 + \mathfrak{m}B$ est engendrée par une famille d'éléments premiers de B; alors B sera factoriel en vertu de deux théorèmes de Nagata [*cf.* [7], ou bien [9], lemma 1.7] et de Mori [*cf.*, par exemple [9], lemma 1.2].

Dans le théorème suivant qui résulte des théorèmes 1 et 3 on a un énoncé analogue à celui du théorème 2; on y a substitué à l'hypothèse que $(A, \mathfrak{m})$ soit un anneau de Zariski d'autres restrictions pour l'idéal $\mathfrak{m}$.

Théorème 4. — *Soit* A *un anneau régulier et factoriel*, $\mathfrak{m}$ *un idéal de* A *engendré par des éléments extrémaux* $m_1, \ldots, m_t$ *tels que les anneaux* $A/(m_1, \ldots, m_i)A$ *soient factoriels pour tout* i $(1 \leqq i \leqq t)$. *Alors l'anneau* $(A, \mathfrak{m})\{X_1, \ldots, X_r\}$ *est régulier et factoriel.*

Corollaire. — *Soient* k *un corps*, $A = k[Y_0, \ldots, Y_n]$ $(n \geqq 4)$, $\mathfrak{m}$ *l'idéal homogène d'une variété intersection complète de dimension* $\geqq 3$ *de l'espace projectif* P^n *qui soit non singulière en codimension* $\leqq 3$. *Alors l'anneau* $(A, \mathfrak{m})\{X_1, \ldots, X_r\}$ *est régulier et factoriel.*

Ce corollaire résulte encore du théorème de Grothendieck dont une application à l'espace projectif généralise un théorème classique de Lefschetz sur les intersections complètes et d'autres résultats partiels [*cf.* [1], [6], [11]].

3. Les théorèmes suivants établissent l'existence de plusieurs anneaux de séries restreintes non factoriels sur un anneau de base factoriel. On déduit ces théorèmes de certaines propriétés qui résultent d'une analyse de la démonstration d'un théorème de Samuel [*cf.* [9], théor. 4.1].

THÉORÈME 5. — *Soient* A *un anneau intègre, a, b, c trois éléments de* A, *et i, j, k trois entiers. Nous supposons : b est un produit d'éléments premiers, b et c sont relativement premiers,*

$$a^{i-1} \notin (b, c)A, \qquad a^i \in (b^k, c^j)A \qquad (ijk - ij - jk - ki > 0).$$

Alors tout anneau B *tel que* $(A, bA)\{X\} \subset B \subset A[[X]]$ *n'est pas factoriel.*

COROLLAIRE. — *Soient* K *un corps, i, j, k trois entiers tels que* $ijk - ij - jk - ki > 0$. *Soit* A *l'anneau* $K[X, Y, Z]/(Z^i - X^j - Y^k)$ *ou bien le localisé à l'origine de cet anneau. Alors si* $\mathfrak{m}$ *est l'un des idéaux suivants* XA, YA, ZA, (X, Y, Z) A *l'anneau* $(A, \mathfrak{m})\{T\}$ *n'est pas factoriel.*

Dans ([9]) et ([10]) Samuel donne plusieurs exemples d'anneaux factoriels de surfaces algébriques vérifiant les hypothèses du corollaire précédent.

THÉORÈME 6. — *Soient* A *un anneau intègre,* $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{n}$ *des idéaux de* A, *a, b, c, d, e des éléments de* A, *k, j des entiers vérifiant les relations*

$$a = db^k + ec^j, \qquad kj - k - j > 0, \qquad \mathfrak{m} = (a, \mathfrak{n})A.$$

Nous supposons de plus : a n'est pas diviseur de o *dans* $A/\mathfrak{n}$, *b est un produit d'éléments premiers de* A, *b et c sont relativement premiers,* $\mathfrak{m}$ *est une intersection d'idéaux premiers* $\mathfrak{m}_i$, *pour tout i on a* $bc \notin \mathfrak{m}_i$, $(b, c, \mathfrak{n})A \neq A$. *Alors l'anneau* $(A, \mathfrak{m})\{X\}$ *n'est pas factoriel.*

Comme application du théorème 6 on a : « Soient k un corps, $A = k[X, Y]$ (ou bien $A = k[[X, Y]]$), $\mathfrak{m} = (X^2 - Y^3)A$. Alors $(A, \mathfrak{m})\{T\}$ n'est pas factoriel ».

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) A. ANDREOTTI et P. SALMON, *Monats. Math.*, 61, 1957, p. 97-142.
(2) M. AUSLANDER et D. BUCHSBAUM, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 45, 1959, p. 733-734.
(3) D. BUCHSBAUM, *J. Math. Mech.*, 10, 1961, p. 749-753.
(4) N. BOURBAKI, *Algèbre commutative*, chap. 2 et 3, Hermann, Paris, 1961.
(5) A. GROTHENDIECK, *Séminaire de Géométrie algébrique. Notes prises par un groupe des auditeurs*, exposés I à XIII, I. H. E. S., Paris, 1962.
(6) S. LEFSCHETZ, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 22, 1921, p. 327-363.
(7) M. NAGATA, *J. Math. Soc. Japan*, 9, 1957, p. 143-145.
(8) P. SALMON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 227.
(9) P. SAMUEL, *Ill. J. Math.*, 5, 1961, p. 1-17.
(10) P. SAMUEL, *Bull. Soc. Math. France*, 89, 1961, p. 155-173.
(11) F. SEVERI, *Accad. Lincei Rend.*, (5), 15, 1906, p. 691-696.
(12) O. ZARISKI et P. SAMUEL, *Commutative Algebra*, I et II, Princeton, 1958-1960.

(60, *rue d'Issy, Vanves, Seine.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Précatégories et relations d'équivalence dans les catégories.* Note (*) de MM. **Paul Dedecker** et **Jacques Mersch**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On caractérise : *a.* les systèmes multiplicatifs qui sont image d'une catégorie par un foncteur (précatégories); *b.* dans une catégorie $\mathcal{C}$, les relations d'équivalence qui sont associées à un foncteur $T : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$. Plongement canonique d'une précatégorie dans une catégorie. Décomposition canonique d'un foncteur. Cas particulier des groupoïdes.

Les catégories considérées ici sont « abstraites », i. e. leurs unités coïncident avec leurs objets. Tous les foncteurs sont supposés covariants.

1. Définition 1. — Dans une catégorie $\mathcal{C}$, une relation d'équivalence R est dite *spéciale* si elle satisfait à la condition suivante : *si f est équivalent à f', et g à g', et si gf est défini, il en est de même de g'f' et ces produits sont équivalents* [1].

Il en résulte que deux unités équivalentes sont identiques et que le quotient $\mathcal{C}/R$, muni de la structure multiplicative induite, est une catégorie. L'application canonique $\gamma : \mathcal{C} \to \mathcal{C}/R$ est un foncteur. Par exemple, dans la catégorie $\mathcal{T}$ des espaces topologiques et des applications continues la relation d'équivalence R des applications homotopes est spéciale et le quotient n'est autre que la catégorie homotopique $\mathcal{T}_h$ [2].

2. Définition 2. — On appelle *précatégorie* un système multiplicatif $\mathcal{A}$ [4] satisfaisant aux conditions suivantes :

1° *à tout élément a correspondent des unités e_a et $_ae$ telles que $a.e_a$ et $_ae.a$ soient définis;*

2° *si l'un des trois éléments a, b, c est une unité, et si l'un des composés $(a.b).c$ ou $a.(b.c)$ est défini, l'autre l'est;*

3° (Associative faible) *chaque fois que deux composés finis, obtenus à partir des mêmes éléments pris dans le même ordre mais groupés par des parenthèses disposées différemment, sont simultanément définis, ils sont égaux.*

(Par exemple, si les deux composés $(a.b).(c.d)$ et $a.[(b.c).d]$ sont définis, ils sont égaux). Exemples : si $T : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ est un foncteur, « l'image » $T(\mathcal{C}) \subset \mathcal{C}'$ est une précatégorie; le « genre » des applications différentiables par morceaux au sens de B. Mazur (Séminaire de l'I. H. S., 1962-1963) est une précatégorie. On vérifie que la deuxième condition peut être remplacée par la suivante :

2°, *a. Si un composé $a.b$ est défini, alors*

$$e_a = {}_be, \quad e_{a.b} = e_b \quad \text{et} \quad {}_{a.b}e = {}_ae.$$

Il en résulte que les unités e_a et $_ae$ (appelées *unité à droite* et *unité à gauche* de a) sont uniques. Une unité est toujours composable avec elle-même et coïncide donc avec ses unités à droite et à gauche. Soit $a \in \mathcal{A}$; s'il existe

deux éléments a' et a'' tels que $a'.a = e_a$ et $a.a'' = {}_ae$, ces éléments sont uniques et égaux; on les désigne a^{-1}; on dit que a est *inversible* et que a^{-1} est son *inverse*. Une précatégorie dont tout élément est inversible est appelée *prégroupoïde*.

On appelle *morphisme* $\varphi : \mathcal{A} \to \mathcal{A}'$ d'une précatégorie dans une autre, une application qui envoie toute unité sur une unité et telle que si $a.b$ est défini dans $\mathcal{A}$, $\varphi(a).\varphi(b)$ l'est dans $\mathcal{A}'$ et est égal à $\varphi(a.b)$. Les précatégories et leurs morphismes forment une catégorie notée P. Exemple : un foncteur d'une catégorie dans une autre. Tout composé d'un nombre fini de tels morphismes partant d'une catégorie et aboutissant à une autre catégorie est un foncteur. Une précatégorie est une catégorie si et seulement si l'égalité $e_a = {}_be$ entraîne l'existence du composé $a.b$.

3. Une précatégorie $\mathcal{A}$ détermine un *graphe* au sens de ([5]) et une catégorie $L\mathcal{A}$ de *chemins* [([5]), Satz 2]. Rappelons que ces *chemins* sont les triples $\tilde{x} = (e', x, e)$, où x représente une suite finie $x=(a_p, \ldots, a_i, a_{i-1}, \ldots, a_1)$, éventuellement vide, d'éléments de $\mathcal{A}$ distincts des unités et tels que : *a.* l'unité à droite de chaque a_i coïncide avec l'unité à gauche de a_{i-1}; *b.* e est l'unité à droite de a_1 et e' l'unité à gauche de a_p; *c.* si x est la suite vide, $e = e'$. Si $\tilde{y} = (e''', y, e'')$ est un second chemin, le couple $(\tilde{x}, \tilde{y})$ est dit *composable* si et seulement si $e' = e''$, auquel cas le composé est le chemin

$$\tilde{y}.\tilde{x} = (e''', yx, e),$$

où yx représente la suite obtenue en écrivant les suites y et x à la suite l'une de l'autre. Un chemin est dit *vide* si x l'est. Il est clair que cette loi de composition fait de $L\mathcal{A}$ une catégorie dont les unités sont les chemins vides identifiés aux unités de $\mathcal{A}$.

Dans $L\mathcal{A}$ on dira que les éléments $\tilde{x}$, $\tilde{y}$ sont *adjacents* si l'on peut passer de la suite x à la suite y : *a.* soit en remplaçant deux lettres juxtaposées a_i, a_{i-1} dans x (resp. y) par leur produit $b = a_i.a_{i-1}$, s'il est défini dans $\mathcal{A}$ et n'est pas une unité; *b.* soit en supprimant ces deux lettres lorsque leur produit est une unité. On désigne alors par R la relation d'équivalence dans $L\mathcal{A}$ engendrée par les couples d'éléments adjacents.

Proposition 1. — *La relation* R *est une relation d'équivalence spéciale dans la catégorie* $L\mathcal{A}$ *et le quotient* $L\mathcal{A}/R$ *est donc une catégorie. En outre, l'application composée* $\iota : \mathcal{A} \xrightarrow{i} L\mathcal{A} \xrightarrow{\nu} (L\mathcal{A}/R)$ *est un morphisme injectif.*

La première application est celle qui associe à l'élément $a \in \mathcal{A}$ le triple $({}_ae, a, e_a)$ si a n'est pas une unité et le triple $(a, \emptyset, a)$ si c'en est une. La seconde est l'application canonique de $L\mathcal{A}$ sur son quotient.

Théorème 2. — *La catégorie* $\tilde{\mathcal{A}} = L\mathcal{A}/R$ *munie de l'inclusion* $\iota : \mathcal{A} \to \tilde{\mathcal{A}}$ *fournit une solution du problème universel suivant : pour toute précatégorie* $\mathcal{A}$ *trouver une catégorie* $\tilde{\mathcal{A}}$ *et un monomorphisme* $\iota : \mathcal{A} \to \tilde{\mathcal{A}}$ *telle que*

tout morphisme φ *de* $\mathcal{A}$ *dans une catégorie* $\mathcal{C}$ *admette une factorisation unique où* Φ *est un foncteur*

$$\varphi : \mathcal{A} \xrightarrow{\iota} \tilde{\mathcal{A}} \xrightarrow{\Phi} \mathcal{C}.$$

Si $\mathcal{A}$ *est un groupoïde,* L$\mathcal{A}$ *est un groupoïde solution d'un problème universel analogue.*

4. Considérons une relation d'équivalence R dans une précatégorie $\mathcal{A}$ (en particulier, dans une catégorie) et supposons vérifiées les conditions suivantes :

(i) *si* $f \sim f'$, $g \sim g'$ *et si* gf *et* $g'f'$ *sont définis, alors* $gf \sim g'f'$;

(ii) *si* $f \sim g$, *alors* $e_f \sim e_g$ *et* ${}_fe \sim {}_ge$.

Elles sont nécessaires et suffisantes pour que le quotient soit un système multiplicatif vérifiant les conditions 1° et 2° de la définition 1. Elles n'impliquent toutefois pas la propriété :

(iii) *le système multiplicatif* $\mathcal{A}/\mathrm{R}$ *est faiblement associatif.*

Définition 3. — Une relation d'équivalence R dans une précatégorie est dite *admissible* si elle vérifie les conditions (i), (ii) et (iii).

Dans ce cas, le quotient $\mathcal{A}/\mathrm{R}$ est une précatégorie et l'application canonique $\mathcal{A} \to \mathcal{A}/\mathrm{R}$ est un morphisme. En outre, $\mathcal{A}/\mathrm{R}$ est une catégorie à la condition nécessaire et suffisante ci-après : si a et b sont des éléments de $\mathcal{A}$ tels que $e_a \sim {}_be$, il existe des éléments $a' \sim a$ et $b' \sim b$ tels que le composé $a'b'$ soit défini dans $\mathcal{A}$. Si R est une relation d'équivalence admissible dans une catégorie $\mathcal{C}$, cette condition est donc nécessaire et suffisante pour que $\mathcal{C}/\mathrm{R}$ soit une *catégorie quotient* au sens de ([3]). [Comparer avec ([6]), th. 8.20.] Un foncteur T d'une catégorie $\mathcal{C}$ vers une autre $\mathcal{C}'$ est dit *compatible* avec une relation d'équivalence R dans $\mathcal{C}$ si $a \sim a'$ implique $\mathrm{T}(a) = \mathrm{T}(a')$. Soit R_T l'équivalence associée au foncteur T [i. e. $a \sim a'$ (mod. R_T) si et seulement si $\mathrm{T}(a) = \mathrm{T}(a')$].

Définition 4. — Une relation d'équivalence R dans une catégorie $\mathcal{C}$ est dite *séparée* [*saturée* dans ([6])] si, chaque fois que $a \not\sim a'$, il existe un foncteur T, défini dans $\mathcal{C}$, compatible avec R et tel que $\mathrm{T}(a) \neq \mathrm{T}(a')$. En d'autres termes, des éléments non équivalents sont « séparés » par un foncteur, en principe variable avec ces éléments.

Théorème 5. — *Pour que la relation d'équivalence* R *dans la catégorie* $\mathcal{C}$ *soit séparée, il faut et il suffit qu'elle soit admissible. Elle est alors associée au foncteur* $\tau = \tau_\mathrm{R}$ *composé de l'épimorphisme canonique de* $\mathcal{C}$ *sur la précatégorie quotient* $\mathcal{C}/\mathrm{R} = \mathcal{A}$ *et du monomorphisme* $\iota : \mathcal{A} \to \tilde{\mathcal{A}}$ *du théorème* 2. *Toute relation d'équivalence associée à un foncteur est admissible.*

Théorème 6. — *Tout foncteur* $\mathrm{T} : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ *admet une factorisation unique*

$$\mathrm{T} : \mathcal{C} \xrightarrow{j} \mathcal{A} \xrightarrow{k} \mathcal{A}' \xrightarrow{i} \mathcal{C}',$$

où $\mathcal{A}$ *est la précatégorie (coïmage)* $\mathcal{C}/\mathrm{R}_\mathrm{T}$ *et* $\mathcal{A}'$ *la précatégorie image, où* j *et* i *sont l'épimorphisme et le monomorphisme canoniques et où* k *est un isomorphisme.*

THÉORÈME 7. — *Pour qu'un foncteur* $T : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ *soit compatible avec la relation d'équivalence* R, *il faut et il suffit qu'il admette une factorisation (nécessairement unique)* :

$$T : \ \mathcal{C} \xrightarrow{\tau_R} \tilde{\mathfrak{a}} \xrightarrow{\tilde{T}} \mathcal{C}'.$$

On définit le *noyau* $k : K \to \mathcal{C}$ d'un foncteur $T : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ entre catégories : K est formé des $a \in \mathcal{C}$ tels que $T(a)$ soit une unité de $\mathcal{C}'$ et k est l'inclusion. Lorsque $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$ sont des groupoïdes, K est un sous-groupoïde distingué de $\mathcal{C}$ au sens de ([1]); on peut former le groupoïde quotient $\mathcal{C}/K$ et le foncteur canonique $\gamma : \mathcal{C} \to \mathcal{C}/K$. Le théorème 6 se complète alors en remarquant que le morphisme j admet dans P une factorisation canonique

$$j : \ \mathcal{C} \xrightarrow{\gamma} \mathcal{C}/K \xrightarrow{\lambda} \mathfrak{a}.$$

En général, λ n'est pas un isomorphisme. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que le foncteur (ou homomorphisme de groupoïdes) T soit *parfait* au sens de ([1]), c'est-à-dire que, si e_1 et e_2 sont des unités de $\mathcal{C}$ telles que $T(e_1) = T(e_2)$, alors il existe $x \in K$ tel que $e_1 = e_x$ et $e_2 = {}_x e$.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) P. DEDECKER, *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 42, 1956, p. 270-290.

([2]) B. ECKMANN et P. HILTON, *Math. Ann.*, 145, 1962, p. 227-255.

([3]) CH. EHRESMANN, *Élargissements de catégories* (Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle, III, 1961, p. 27); *Remarques sur les catégories quotients*, Paris, minécographié, mai 1963.

([4]) S. EILENBERG et N. E. STEENROD, *Foundations of algebraic topology*, chap. IV, § 2.

([5]) M. HASSE, *Math. Nachr.*, 22, 1960, p. 255-270.

([6]) J. MERSCH, *Le problème du quotient dans les catégories* (*Thèse de Doctorat*, Université de Liège, 1963, sous presse).

([7]) Cette notion a été utilisée par A. Grothendieck et M. Hasse ([5]), Satz 1.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur les opérations cohomologiques.*
Note (*) de M. **Joshua Leslie**, présentée par M. Paul Montel.

On établit un rapport entre les opérations cohomologiques stables et les groupes simpliciaux, stables (*voir* Définition 2).

Notations. — Si X est un groupe simplicial, $\mu^{(n)}(X)$ désignera le groupe simplicial des lacets de Moore n fois itéré (i. e. espace des lacets simplicial n fois itéré). Si X est un espace topologique, $\Omega^{(n)}(X)$ désignera l'espace des lacets géométriques n fois itéré; si X est un ensemble simplicial, $X^{(n)}$ désignera le $n^{\text{ième}}$ terme du système de Postnikov de X. Pour $\beta \in \pi_n(X)$ et $\gamma \in \pi_m(X)$, $[\beta, \gamma] \in \pi_{n+m-1}(X)$ désigne le produit de Whitehead.

On démontre par récurrence sur le nombre de groupes d'homotopie non nuls le

Lemme 1. — *Soit* X *un ensemble simplicial minimal, connexe, tel qu'il n'y ait qu'un nombre fini de groupes d'homotopie non nuls et tel que* $\pi_i(X)$ *soit fini pour tout* i, *avec* $\pi_1(X)$ *abélien. Alors* $X = \Pi_j X_{p_j}$, *où* p_j *est un nombre premier et* X_{p_j} *est un ensemble simplicial minimal tel que ses groupes d'homotopie soient tous* p_j*-primaires.*

Définition. — Un ensemble simplicial de Kan, X, est un A_m si m est un entier > 1, tel que les conditions suivantes soient satisfaites : (1) X est $(m-1)$-connexe; (2) $\pi_i(X) = 0$ pour $i > 2m-1$ et (3) $\pi_i(X)$ est fini pour tout i.

Lemme 2. — *Soit* X *un espace topologique,* S (X) *son complexe singulier. Il existe un isomorphisme naturel*

$$r:\ \mu(S(X)) \to S(\Omega X).$$

Corollaire. — *Si* Y *est un espace topologique et* M *un sous-complexe minimal de* S (Y) *admettant une structure de groupe simplicial, alors* μ (M) *est un sous-complexe minimal de* $\mu(S(Y)) \approx S(\Omega(Y))$, *admettant une structure de groupe simplicial.*

Théorème 1. — *Soit* X *un* A_m *minimal, avec* $\pi_1(X)$ *abélien. Il existe une structure de groupe simplicial sur* X *si et seulement si*

$$[\xi, \xi'] = 0 \in \pi_{2m-1}(X) \qquad \text{pour} \quad \xi, \xi' \in \pi_m(X).$$

Démonstration. — Cette démonstration se fait en deux cas :

(i) $\pi_{2m-1}(X) = 0$, le théorème suit alors du théorème 1 de (¹) et du lemme 1;

(ii) $\pi_{2m-1}(X) \neq 0$; d'après (³), $|X|$ aura le même type d'homotopie qu'un espace de lacets Ω (Y). Les hypothèses sur X impliquent que Y est

un A_{m+1} avec $\pi_{2m+1}(Y) = 0$; Y étant m-connexe, le cas (i) montre que l'ensemble simplicial minimal $M \subset S(Y)$ admet une structure de groupe simplicial. Donc, $\mu(M)$ admet une structure de groupe simplicial; cependant, le corollaire au lemme 2 nous permet d'affirmer que $\mu(M)$ est un sous-complexe minimal de $S(\Omega Y)$, ce qui implique que $\mu(M)$ est isomorphe (en tant qu'ensemble simplicial) à X.

C. Q. F. D.

DÉFINITION 2. — Un groupe simplicial Γ est dit de *type stable* si, pour chaque entier positif n, il existe un groupe simplicial X tel que $\Omega^{(n)}(X)$ soit isomorphe (en tant que groupe simplicial) à Γ.

On a les

LEMME 3. — *Si* G *est un groupe simplicial, alors* G *est naturellement isomorphe (comme ensemble simplicial) à* $\mu(\overline{W}(G))$, *où* $\overline{W}(G)$ *désigne le foncteur classique d'Eilenberg-Mac Lane (« classifiant » de* G).

LEMME 4. — *Si* G *est un groupe simplicial minimal, alors* $\overline{W}(G)$ *est un ensemble simplicial minimal.*

LEMME 5. — *Soit* B *un ensemble simplicial minimal de Kan satisfaisant aux hypothèses du lemme* 1. B *n'admet, à un isomorphisme près, qu'un nombre fini de structures de groupe simplicial.*

Démonstration du lemme 5. — Raisonnons par récurrence sur le nombre de groupes d'homotopie non nuls. Le résultat est bien connu pour $n = 1$. Supposons qu'il soit vrai pour $1 \leq n < m$. Soit $\pi_l(\Gamma)$ le dernier groupe d'homotopie non nul.

L'hypothèse de récurrence implique qu'il n'y a qu'un nombre fini de structures de groupe simplicial sur $B^{(l-1)}$. Il suffit donc de démontrer qu'il n'y a qu'un nombre fini d'extensions de groupes simpliciaux :

$$\text{(i)} \quad 0 \to \Gamma(\pi_l(\Gamma); l) \to X \to B^{(l-1)} \to e,$$

où $\Gamma(\Pi, l)$ est le groupe simplicial minimal tel que $\pi_i(\Gamma(\Pi, l)) = 0$ pour $i \neq l$ et $\pi_l(\Gamma(\Pi, l)) = \Pi$. Nous savons [1] que les classes d'extensions (i) sont classifiées par

$$\text{(ii)} \quad \mathrm{Ext}^1_{B^{(n-1)}}(I(B^{(n-1)}), \Gamma(\pi_l(\Gamma), l));$$

il suit du théorème 2 de [2] et du théorème 2 de [3] que (ii) est fini.

C. Q. F. D.

Si X est un A_m qui admet une structure de groupe simplicial, $\overline{W}^{(n)}(X)$ est A_{m+n} avec $\pi_{2(m+n)-1}(\overline{W}^{(n)}(X)) = 0$. Puisque $\mu^{(n)}\overline{W}^{(n)}(X)$ est simplicialement isomorphe à X, le théorème 1 et le lemme 5 donnent le

THÉORÈME 2. — *Sous les hypothèses du théorème* 1, X *admet une structure de groupe simplicial de type stable si et seulement si*

$$[\xi, \xi'] = 0 \qquad \text{pour} \quad \xi, \xi' \in \pi_m(X).$$

Supposons que $\mathbf{Z}_p$ (p un nombre premier) soit l'anneau de base pour la suite.

Nous avons le

THÉORÈME 3. — *Soit* Γ *un groupe simplicial minimal, connexe, de type stable (i. e. il existe une suite de groupes simpliciaux* ${}_n X$ $(n \geq 0)$ *telle que* $\mu^{(q)}\, {}_n X = {}_{(n-q)} X$ *et* ${}_0 X \approx \Gamma$) *avec exactement n groupes d'homotopie non nuls, supposés isomorphes à* $\mathbf{Z}_p$; *soit*

$$t_\sigma : \mathrm{H}^m({}_n X; \mathbf{Z}_p) \to \mathrm{H}^{m-1}({}_{(n-1)} X; \mathbf{Z}_p)$$

la suspension en cohomologie; une suite $\xi_n \in \mathrm{H}^{n+q}({}_n X; \mathbf{Z}_p)$ *telle que* $t_\sigma(\xi_n) = \xi_{n-1}$ *détermine* [6] *une opération cohomologique n-aire (déduite de l'algèbre de Steenrod), stable par la suspension. De plus, chaque opération cohomologique n-aire stable pour la suspension (déduite de l'algèbre de Steenrod) est déterminée par une suite de groupes simpliciaux minimaux de type stable* ${}_n X$ $(n \geq 0)$ *et une suite d'éléments* $\xi_n \in \mathrm{H}^{n+q}({}_n X; \mathbf{Z}_p)$ *telle que* $t_\sigma(\xi_n) = \xi_{n-1}$, *où* ${}_0 X$ *a exactement n groupes d'homotopie non nuls; les groupes d'homotopie non nuls de* ${}_0 X$ *sont tous supposés isomorphes à* $\mathbf{Z}_p$.

Remarque. — Le théorème 3 pourrait être généralisé au cas où les n groupes d'homotopie non nuls de Γ sont supposés finis et les opérations cohomologiques supérieures sont déduites des opérations primaires stables

$$\mathrm{H}^n(X; G) \to \mathrm{H}^{n+q}(X; \Pi), \quad G \text{ et } \Pi \text{ finis.}$$

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) J. LESLIE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2692.
(2) J. LESLIE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 22.
(3) J. LESLIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 190.
(4) J. LESLIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2854.
(5) J. P. MEYER, *Amer. J. Math.*, 82, 1960, p. 271-279.
(6) F. P. PETERSON, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 86, 1957, p. 197-211.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème de stabilité dans la théorie des systèmes non linéaires discrets.* Note (*) de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

On établit un théorème qui représente l'analogue discret d'un résultat récent de Vasile Mihai Popov [1].

1. Considérons un système discret décrit par l'équation

$$(1) \qquad y[n]=\sum_{l=-\infty}^{n} k[n-l]\,x[l],$$

où $k[0]\neq 0$ et $k[n]$ est bornée pour $n\geqq 0$.

On suppose que $x[n]$ est donnée pour $n<0$ telle que

$$|x[n]|\leqq A_1 q^{-n}, \qquad 0<q<1.$$

Pour $n\geqq 0$, on suppose que $x[n]$ est liée à $y[n]$ de telle manière que

$$(2) \qquad \operatorname{Re}\sum_{k=0}^{n} x[k]\,\bar{y}[k]\leqq A_2+A_3\sup_{0\leqq j\leqq n}|y[j]|+\frac{k[0]}{2}\sum_{l=0}^{n}|x[l]|^2.$$

On définit $k[n]$ pour tout n entier par $k[-n]=\overline{k[n]}$. On sait que la suite $k[n]$ est appelée de type positif si, pour tout ensemble fini de nombres complexes $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$, on a

$$\sum_{p,q=1}^{n} k[p-q]\,\lambda_p\bar{\lambda}_q\geqq 0.$$

Théorème. — *La condition nécessaire et suffisante pour avoir, dans les conditions qui précèdent,* $|y[n]|\leqq M$ *pour tout* n *est que la suite* $k[n]$ *soit de type positif.*

La suffisance de la condition est une conséquence immédiate de la proposition suivante.

Proposition. — *Si la suite* $k[n]$ *est de type positif, alors*

$$(3) \qquad |y[n]|^2\leqq 2k[0]\operatorname{Re}\sum_{l=-\infty}^{n} x[l]\,\bar{y}[l]-k^2[0]\sum_{l=-\infty}^{n}|x[l]|^2,$$

où $y[n]$ *est donnée par* (1).

On obtient cette proposition en observant que, si la suite est de type positif, on a

$$\sum_{l=-\infty}^{n}\ \sum_{j=-\infty}^{n} k[l-j]\,\bar{u}[l]\,u[j]\geqq 0$$

pour toute suite $u[n]$ dont la convergence est assurée.

On prend $u[k] = x[k] + \mu\,\delta_{n,k}$, où $\delta_{n,k}$ est le symbole de Kronecker, et l'on en déduit que

$$\left|\sum_{j=-\infty}^{n} k[n-j]\,x[j]\right|^2 \leqq k[0]\sum_{l=-\infty}^{n}\sum_{j=-\infty}^{n} k[l-j]\,\overline{x}[l]\,x[j],$$

ce qui donne immédiatement l'inégalité (3').

Des inégalités (2) et (3), on obtient

$$|y[n]|^2 \leqq A_1 + A_3 \sup_{0\leqq j\leqq n} |y[j]|,$$

donc

$$|y[n]| \leqq M.$$

Pour prouver la nécessité, on utilise le théorème de Toeplitz [2]. La suite $k[n]$ est de type positif si et seulement si la fonction

$$F(z) = \frac{1}{2}k[0] + \sum_{n=1}^{\infty} k[n]\,z^n$$

appartient à la classe C de Carathéodory (on a $\operatorname{Re} F(z) \geqq 0$ si $|z| < 1$).

Si la suite $k[n]$ n'est pas de type positif, alors il existe $r_0 < 1$ et ω_0 tels que

$$\operatorname{Re} F(r_0\,e^{i\omega_0}) < 0, \qquad \text{donc} \quad \frac{1}{2}k[0] + \operatorname{Re}\sum_{n=1}^{\infty} r_0^n\,k[n]\,e^{in\omega_0} < 0.$$

Soit

$$x[n] = \frac{1}{r_0^n}\,e^{-in\omega_0}.$$

Cette suite vérifie pour $n < 0$ l'inégalité $|x[n]| \leqq r_0^{-n}$.

On a ensuite

$$y[n] = \sum_{l=-\infty}^{n} k[n-l]\,\frac{1}{r^l}\,e^{-il\omega_0}, \qquad \text{donc} \quad e^{in\omega_0}\,r_0^n\,y[n] = \sum_{l=-\infty}^{n} r_0^{n-l}\,k[n-l]\,e^{i(n-l)\omega_0},$$

c'est-à-dire

$$e^{in\omega_0}\,r_0^n\,y[n] = \sum_{l=0}^{\infty} r_0^l\,k[l]\,e^{il\omega_0}.$$

Il s'ensuit que

$$\operatorname{Re} r_0^n\,e^{in\omega_0}\,y[n] < \frac{1}{2}k[0], \qquad \text{donc} \quad \operatorname{Re}\frac{1}{r_0^n}\,e^{in\omega_0}\,y[n] < \frac{k[0]}{2\,r_0^{2n}},$$

ce qui donne

$$\operatorname{Re}\overline{x}[n]\,y[n] < \frac{k[0]}{2}\,\frac{1}{r_0^{2n}},$$

donc

$$\operatorname{Re}\sum_{l=0}^{n}\overline{x}[l]\,y[l] < \frac{k[0]}{2}\sum_{l=0}^{n}\frac{1}{r_0^{2l}} = \frac{k[0]}{2}\sum_{l=0}^{n}|x[l]|^2$$

et la fonction $x[n]$ vérifie (2). D'autre part, nous avons obtenu

$$r_0^n y[n] = A_0 e^{-in\omega_0},$$

donc

$$|y[n]| \leq |A_0| r_0^{-n} \qquad \text{et} \qquad \lim_{n \to \infty} y[n] = \infty.$$

Le théorème est prouvé.

Dans le cas où, pour $n \geqq 0$, on a $x[n] = f(y[n])$, f continue, $y f(y) < 0$ pour $y \neq 0$, $f(0) = 0$, on peut prendre $A_2 = A_3 = 0$. De (3), on déduit que la série $\sum_{l=0}^{\infty} y[l] f(y[l])$ est convergente, donc

$$\lim_{l \to \infty} y[l] f(y[l]) = 0, \qquad \text{ce qui entraîne} \quad \lim_{l \to \infty} y[l] = 0.$$

On obtient ainsi une généralisation d'un résultat de Ya. Tsypkin ([3]).

Soit un système de la forme

$$x[n+1] = A x[n] + b f(\sigma[n]) \qquad (\sigma = c^* x),$$
$$-h_0 \sigma^2 \leqq \sigma f(\sigma) < 0 \qquad (0 < h_0 < h),$$

où A est une matrice $n \times n$, x, b, c des n-vecteurs.

On suppose que la suite A^n est bornée pour $n \geqq 0$.

On a

$$\sigma[n] = c^* A^n x[0] + \sum_{l=0}^{n} c^* A^{n-l} b f(\sigma[l])$$

et

$$\sigma[n] + \frac{1}{h} f(\sigma[n]) = c^* A^n x[0] + \sum_{l=0}^{n} k[n-l] f(\sigma[l]),$$

où

$$k[0] = \frac{1}{h} + c^* b, \qquad k[n] = c^* A^n b,$$

et

$$\left(\sigma + \frac{1}{h} f(\sigma)\right) f(\sigma) \leqq \frac{h - h_0}{h} \sigma f(\sigma),$$

donc la condition (2) est vérifiée.

Si l'on suppose que, dans la suite $A^l b$ ($l = 1, 2, \ldots$), il y ait n vecteurs linéairement indépendants, on peut trouver une suite $u[l]$, où $u[l]$ est nul à l'exception d'un nombre fini de valeurs de l, telle que

$$c^* A^n x[0] = \sum_{l=-\infty}^{-1} c^* A^{n-l} b u[l],$$

donc

$$\sigma[n] + \frac{1}{h} f(\sigma[n]) = \sum_{l=-\infty}^{n} k[n-l] f(\sigma[l]).$$

On en déduit que $\sigma + (1/h) f(\sigma)$ est bornée et tend vers zéro, ce qui donne la conclusion

$$\lim_{n \to \infty} \sigma[n] = 0, \qquad \lim_{n \to \infty} x[n] = 0.$$

La condition de stabilité du système peut donc être exprimée par

$$\frac{1}{2h} + \frac{c^* b}{2} + \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} c^* A^n b z^n \geq 0 \qquad \text{pour} \quad |z| < 1.$$

La condition que la suite A^n soit bornée est équivalente au fait que les valeurs propres de A sont dans $|z| \leqq 1$ et celles qui sont sur $|z| = 1$ ont leurs diviseurs élémentaires simples.

On a

$$\sum_{n=0}^{\infty} A^n z^n = (E - A z)^{-1} \qquad \text{pour} \quad |z| < 1,$$

donc la condition de stabilité peut être écrite sous la forme

$$\frac{1}{2h} - \frac{c^* b}{2} + \operatorname{Re} c^* (E - A z)^{-1} b \geq 0 \qquad \text{pour} \quad |z| < 1.$$

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) V. M. Popov, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3568.
(2) O. Toeplitz, *Rendiconti Palermo*, 32, 1911.
(3) Ya. Tsypkin, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 145, n° 1, 1962, p. 52-55.

(Institut de Mathématique de l'Académie de la République Populaire Roumaine, Bucarest.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Solutions pseudo-aléatoires des équations de Navier-Stokes.* Note (*) de M. **Vo-Khac Khoan**, présentée par M. Jean Leray.

On se propose de montrer l'existence d'une classe de solutions pseudo-aléatoires des équations aux dérivées partielles non linéaires de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \nu \Delta u_i + \frac{\partial p}{\partial x_i} = 0, \qquad \text{avec} \quad \operatorname{div} \vec{u} = 0.$$

1. Transformation de Berker. — Considérons une solution $u_i(x_r, t)$ du système de Navier-Stokes. Soient d'autre part $g_{ij}(t)$ un tenseur unitaire et $a_i(t)$ un vecteur arbitraire. Posons

$$\omega_{jk} = g'_{lj} g_{lk}; \qquad \Omega_{jk} = g'_{jl} g_{kl}; \qquad x_r = (X_s - a_s) g_{rs}.$$

On démontre alors le résultat suivant (valable dans C^n ou R^n), généralisant celui de Berker (¹) :

Théorème. — *La fonction*

$$U_i(X_r, t) = a'_i(t) + \omega_{ik}(X_k - a_k) + u_l(x_r, t) g_{li}$$

est une solution du système de Navier-Stokes, pourvu que

$$\Omega_{lj} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} - \Omega_{kj} \frac{\partial u_j}{\partial x_l} = \Omega'_{kl} \qquad \text{(condition supplémentaire).}$$

Cas particulier. — Prenons $g_{ij} = \delta_{ij}$. Alors $\Omega_{ij} = 0$, et la condition supplémentaire est vérifiée quel que soit u_i.

2. Obtention d'une classe de solutions simples. — Plaçons-nous dans C^3 (ou dans R^3) et utilisons la notation vectorielle. Imposons *a priori* à $\vec{u}$ la condition $(\vec{u}.\vec{\nabla})\vec{u} + \vec{\nabla} p = 0$. Nous en déduisons que $\vec{u}$ est une solution du système de Navier-Stokes si et seulement si

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \nu \Delta \vec{u} = 0; \qquad \operatorname{div} \vec{u} = 0; \qquad \operatorname{rot}(\vec{u} \wedge \operatorname{rot} \vec{u}) = 0.$$

Ce système d'équations vectorielles non linéaires détermine la classe de solutions $\vec{u}$ cherchée.

Retenons la solution particulière suivante, signalée par Trkal (²) :

$$\vec{u}(\vec{x}, t) = e^{-\nu k^2 t} \vec{B}(\vec{x}), \qquad \text{avec} \quad \operatorname{rot} \vec{B} = k \vec{B}.$$

3. Existence d'une classe de solutions pseudo-aléatoires. — Considérons une solution $\vec{u}(\vec{x}, t)$ appartenant à la classe signalée par Trkal,

Alors d'après le paragraphe 1, la fonction

$$\vec{U}(\vec{x}, t) = \vec{a}'(t) + \vec{u}[\vec{x} - \vec{a}(t), t]$$

est aussi une solution.

Prenons alors pour $\vec{a}(t)$ une fonction vectorielle pseudo-aléatoire ([1]) dérivable. Sous des conditions très larges ([2]), sa dérivée $\vec{a}'(t)$ est aussi pseudo-aléatoire. Étudions la nature de la solution $\vec{U}(x, t)$.

a. Cas des solutions réelles. — Pourvu que $\vec{B}(\vec{x})$ soit borné dans tout l'espace, la fonction

$$\vec{U}(\vec{x}, t) = \vec{a}'(t) + e^{-\nu k^2 t}\vec{B}[\vec{x} - \vec{a}(t)],$$

est la somme d'une fonction pseudo-aléatoire et d'une P-fonction nulle ([2]). C'est donc une fonction pseudo-aléatoire ayant pour fonction de corrélation celle de $\vec{a}'(t)$.

Cette solution $\vec{U}(\vec{x}, t)$ est très simple. En effet, quand $t \to \infty$, $\vec{U}$ tend vers $\vec{a}'(t)$ qui ne dépend pas des coordonnées d'espace (la vitesse tend à s'uniformiser). Par ailleurs, $\text{rot}\,\vec{U} = ke^{-\nu k^2 t}\vec{B}(x)$ est une P-fonction nulle : le tourbillon n'est pas pseudo-aléatoire, et tend vers zéro quand $t \to \infty$.

b. Cas des solutions complexes. — On peut obtenir une autre classe de solutions plus intéressantes. Prenons k complexe et Ω réel tels que $-k^2 = i\Omega$, on obtient une solution de la forme

$$\vec{U}(\vec{x}, t) = \vec{a}'(t) + e^{i\nu\Omega t}\vec{B}[\vec{x} - \vec{a}(t)].$$

Si $\vec{B}(\vec{x})$ est une fonction développable en série entière, alors on démontre que ([6]) : pour tout $\vec{a}(t)$ appartenant à une classe de fonctions pseudo-aléatoires convenablement choisie ([6]), la fonction $\vec{B}[\vec{x} - \vec{a}(t)]$ est la somme d'une fonction pseudo-aléatoire en t et d'une fonction indépendante de t.

On en déduit ([6]) que $\vec{U}(\vec{x}, t)$ est la somme d'une fonction pseudo-aléatoire et d'une fonction périodique. Autrement dit, d'après une terminologie due à J. P. Bertrandias ([3]), la solution $\vec{U}(\vec{x}, t)$ est une « fonction stationnaire » en t.

Remarquons que cette fonction stationnaire ne se réduit jamais ni à une fonction périodique, ni à une fonction pseudo-aléatoire. Par un choix convenable de $\vec{a}(t)$ et de k, la composante périodique peut présenter des oscillations très lentes, et la composante pseudo-aléatoire des oscillations très rapides : la première composante s'interprète physiquement comme la vitesse moyenne et la seconde comme la vitesse turbulente.

Notons que, le système de Navier-Stokes n'étant pas linéaire, la partie réelle de $\vec{U}(\vec{x}, t)$ n'est plus une solution.

Remarque. — Peut-on déterminer la classe des solutions $\vec{u}(\vec{x}, t)$ telles que les solutions $\vec{U}(\vec{x}, t)$ associées soient pseudo-aléatoires (ou stationnaires) ? Ce problème exige la résolution d'un autre problème préliminaire :

Soient $F(\vec{x})$ *une fonction quelconque de* $\vec{x}$ *et* $\vec{a}(t)$ *une fonction pseudo-aléatoire. Quelle est la nature de la fonction* $F[\vec{a}(t)]$?

Ce dernier problème, facilement abordé dans le champ des complexes n'a reçu qu'une petite impulsion dans le cas des réels (6).

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) J. Bass, *Mém. Sc. math.*, fasc. 153, 1962.

(2) J. Bass, et Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3346.

(3) J. P. Bertrandias, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2226.

(4) A. Ratib et Berker, *Sur quelques cas d'intégration des équations du mouvement d'un fluide visqueux incompressible*, Institut de Mécanique des Fluides, Université de Lille, 1936.

(5) V. Trkal, *Časopis pro Péstování Matematiky a Fisiki* (Praha), 48, 1919.

(6) Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4580.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *A propos de la dérivation d'un ensemble de valeurs expérimentales.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Henri Villat.

D'après ce principe que la méthode de dépouillement d'un ensemble de mesures doit essentiellement être adaptée à la nature du problème en vue duquel furent faites ces mesures, nous avons indiqué, dans deux Notes précédentes ([1]), comment tirer parti des données pour en déduire la dérivée en un point, en l'espèce à l'extrémité de l'arc expérimental : cette dérivée était donnée par l'un des coefficients d'une expression polynomiale de bas degré, dans des conditions qui ne prêtassent pas à la dérivée une complexité moindre qu'au phénomène dont elle provenait.

Il est malheureusement des cas où la connaissance théorique est trop peu avancée pour qu'il puisse être judicieux de prêter une signification physique à un coefficient d'une loi représentative : on se contente alors de rechercher pour elle-même (et non pour en déduire au mieux quelqu'une de ses propriétés) une formule simplement documentaire, ou même une suite régulière de nombres, s'écartant aussi peu que possible des mesures. Mais pour tenir compte du principe rappelé plus haut, on ne déduira pas la dérivée de cette expression régularisée, mais on la cherchera directement à partir des données brutes.

Les abscisses expérimentales étant supposées se confondre avec la suite des nombres entiers, l'idée obvie est de prendre pour valeur locale de la dérivée à l'abscisse $i + 0{,}5$, la différence $y_{i+1} - y_i$, et sans aucune correction, cette définition ne négligeant que l'influence des dérivées troisièmes, et le problème est ramené à celui de la régularisation d'une suite de valeurs trop aberrantes pour être utilisables.

La procédure qui nous paraît le moins arbitraire consiste à remplacer l'ordonnée z_i par une combinaison linéaire $\bar{z}_i$ d'ordonnées voisines dont l'ensemble s'étend sur un intervalle où z est pratiquement représentable par une loi du second degré à laquelle obéira $\bar{z}_i$; sous la seule condition que la courbure soit à variation assez lente dans l'intervalle total, on est ainsi à l'abri d'une erreur grave souvent méconnue dans la régularisation par moyennes, et consistant en une ondulation lente, parfaitement fictive.

Le groupe des ordonnées voisines est choisi tel que z_i soit, dans ce groupe, l'ordonnée dont la valeur retouchée $\bar{z}_i$ soit celle, calculée par les procédés rappelés (*loc. cit.*), dans l'expression de laquelle l'influence des données brutes est aussi réduite que possible. Nous avons adopté un groupe

de 11 ordonnées dites z_{n-3}, z_{n-2}, z_{n-1}, z_n, ..., z_{n+7}, et $\bar{z}_n$ est l'ordonnée régularisée selon la formule

$$(1)\quad \bar{z}_n = \frac{z_{n-3}+z_{n-2}}{9} + \frac{z_{n-1}+z_n+z_{n+1}+z_{n+2}+z_{n+3}+z_{n+4}+z_{n+5}}{7} - \frac{z_{n+6}+z_{n+7}}{9}.$$

Le premier groupe partira de la donnée brute z_0; la première régularisée complète sera donc z_3; les précédentes z_2, z_1, z_0 seront corrigées d'une façon moins parfaite en :

$$\bar{z}_2 = \frac{45(z_0+z_1+z_2)+23(z_3+z_4+z_5+z_6+z_7)-10(z_8+z_9+z_{10})}{220};$$

$$\bar{z}_1 = \frac{524(z_0+z_1+z_2+z_3+z_4)-235(z_5+z_6+z_7+z_8)+150(z_9+z_{10})}{1980};$$

$$\bar{z}_0 = \frac{35(z_0+z_1+z_2+z_3+z_4)-31(z_5+z_6+z_7+z_8)+24(z_9+z_{10})}{99}.$$

Le document z_i comprenant 2N données brutes, on appliquera ces formules aux N premières, et, pour les suivantes, on suivra la même marche, mais à rebours, en partant de z_{2N} au lieu de z_0.

TABLEAU I.

$i+0,5$	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5
z_i	2	3	2	3	2	3	2	3	3	3
$i+0,5$	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16,5	17,5	18,5	19,5
z_i	3	3	3	3	3	4	3	3	4	3
$i+0,5$	20,5	21,5	22,5	23,5	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5
z_i	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5
$i+,05$	30,5	31,5	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	
z_i	4	5	5	5	5	5	6	5	5	

TABLEAU II.

$i+0,5$	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
$z_{corr.}$	2,2945	2,3720	2,4357	2,5045	2,5723	2,6362	2,6951	2,7504
Dérivée	2,3287	2,3830	2,4385	2,4953	2,5534	2,6129	2,6737	2,7360
$i+0,5$	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5
$z_{corr.}$	2,8061	2,8633	2,9232	2,9884	3,0578	3,1309	3,2089	3,2901
Dérivée	2,7997	2,8650	2,9317	3,0000	3,0699	3,1414	3,2146	3,2894
$i+0,5$	16,5	17,5	18,5	19,5	20,5	21,5	22,5	23,5
$z_{corr.}$	3,3712	3,4561	3,5461	3,6289	3,7116	3,7915	3,8784	3,9496
Dérivée	3,3661	3,4445	3,5247	3,6067	3,6908	3,7767	3,8647	3,9547
$i+0,5$	24,5	25,5	26,5	27,5	28,5	29,5	30,5	31,5
$z_{corr.}$	4,0260	4,0975	4,1784	4,2610	4,3466	4,4302	4,5338	4,6405
Dérivée	4,0469	4,1411	4,2376	4,3363	4,4373	4,5406	4,6464	4,7546
$i+0,5$	32,5	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	
$z_{corr.}$	4,7547	4,8750	5,0013	5,1316	5,2605	5,3910	5,5253	
Dérivée	4,8654	4,9798	5,0947	5,2134	5,3349	5,4591	5,5862	

Cette procédure diminue l'aberration des z, mais il est nécessaire d'itérer plusieurs fois pour que les $\bar{z}$ aient une allure satisfaisante. Mais remarquons que si l'on tend vers une convergence, c'est que les coefficients d'influence

de la formule (1) sont petits; c'est une complication nécessaire de grouper un nombre assez grand d'ordonnées et surtout de ne pas choisir comme ordonnée à régulariser la première du groupe.

Pour tester la méthode de dérivation, nous l'avons appliquée aux y_i définis comme le nombre entier le plus voisin des quantités $(10^{2+x/100} - 80)$, où x reçoit les valeurs entières successives de 0 à 30 (*loc. cit.*). Il en résulte le tableau I de dérivation brut, très grossier, et très aberrant (les abscisses sont $i + 0,5$, les dérivées, z_i).

Après la quatrième opération, on obtient les valeurs corrigées données ci-dessus, le tableau II indiquant, au-dessous, les valeurs vraies de la dérivée :

Nous avons montré par ailleurs (²) que la classe de régularité pouvait, quand elle était applicable, pallier la pauvreté du document expérimental.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(¹) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2705 et 3351.

(²) *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° NT 82.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur l'existence des solutions périodiques d'une équation différentielle-fonctionnelle autonome d'ordre* 1. Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Charles Camichel.

On montre au moyen d'une méthode numérique que dans certaines conditions une équation différentielle-fonctionnelle d'ordre 1 peut admettre un cycle limite dans le plan de phase $(y, \dot{y})$.

Il est connu que si $f(y, \dot{y})$ satisfait à certaines conditions, l'équation

$$\ddot{y}(x) + f(y, \dot{y}) = 0 \tag{1}$$

admet des solutions périodiques indépendantes des conditions initiales (cycles limites). Un cas simple de (1) est l'équation de Van der Pol :

$$\ddot{y}(x) - (a_0 + a_2 y^2(x))\,\dot{y}(x) + y(x) = 0, \tag{2}$$

où a_0 et a_2 sont des constantes réelles.

Considérons l'équation différentielle-fonctionnelle autonome

$$\dot{y}(x) + y(x - g) = 0, \qquad g = g(y) = c_0 + c_1 y(x) + c_2 y^2(x) + \ldots, \tag{3}$$

où les c_i, $i = 0, 1, 2, \ldots$ sont des constantes réelles. Nous avons déjà montré [(1), (2), (3)] que les solutions de (3) possèdent plusieurs propriétés en commun avec les solutions de (1). L'analogie entre ces deux équations se trouve encore renforcée par le fait que (3) admet aussi des solutions périodiques indépendantes des conditions initiales.

En effet, l'équation (3) fut programmée sur l'ordinateur I. B. M. 1410 avec les conditions initiales

$$y(x) \equiv 0 \quad \text{pour} \quad x < 0, \qquad y(0) = b. \tag{4}$$

Les calculs ont montré que les solutions périodiques, indépendantes de (4), existent lorsque, par exemple, $g = c_0 + c_2 y^2(x)$. En particulier, pour $c_0 > \pi/2$ et c_2 petit et négatif ces solutions périodiques sont stables, tandis que pour $0 < c_0 \leqq \pi/2$ et c_2 petit et positif, ces solutions sont instables. Par conséquent, l'équation différentielle-fonctionnelle autonome d'ordre 1,

$$\dot{y}(x) + y(x - g) = 0, \qquad g = c_0 + c_2 y^2(x) \tag{5}$$

apparaît comme *qualitativement* équivalente à une équation du type de Van der Pol.

Quelques solutions particulières de (5), compte tenu de (4), apparaissent dans les tableaux I et II. Ces tableaux ne contiennent qu'une partie très

faible des valeurs calculées sur l'ordinateur. Bien que l'ordinateur I. B. M. 1410 effectue plus de 1000 opérations par seconde, pour $0 \leqq x \leqq 60$ le calcul d'une solution particulière dure environ 4 h.

L'examen du tableau I montre que pour $c_0 = 1{,}69$, $c_2 = -0{,}1$, la solution périodique est stable. La forme de $y(x)$ est alors presque sinusoïdale, son amplitude est environ 1,234 5 et sa période environ 2π.

TABLEAU I.

Solution périodique stable de $\dot{y}(x) + y(x-g) = 0$, $g = c_0 + c_2 y^2(x)$, $y(0) = b$.

$c_0 = 1{,}69$,	$c_2 = -0{,}1$,	$b = 1$.	$c_0 = 1{,}69$,	$c_2 = -0{,}1$,	$b = 1{,}4$.
x.	$y(x)$.	$\dot{y}(x)$.	x.	$y(x)$.	$\dot{y}(x)$.
4,15.....	−1,0987	−0,0093	3,98.....	−1,4449	0,0067
5,8......	0,0186	1,0975	5,6......	0,0070	1,4406
7,35.....	1,1226	−0,0032	7,08.....	1,4028	0,0120
8,95.....	0,0147	−1,1181	8,7......	0,0018	−1,3984
10,5.....	−1,1401	−0,0259	10,2......	−1,3678	−0,0059
12,1......	−0,0435	1,1352	11,82.....	0,0044	1,3640
13,7......	1,1556	0,0060	13,32.....	1,3409	0,0094
15,3......	0,0112	−1,1515	14,94.....	−0,0002	−1,3367
16,84.....	−1,1685	−0,0151	16,46.....	−1,3198	0,0058
18,5......	0,0257	1,1670	18,06.....	−0,0116	1,3149
20,05.....	1,1793	−0,0246	19,58.....	1,3031	0,0119
21,65.....	−0,0076	−1,1768	21,2......	0,0030	−1,2990
23,2......	−1,1888	0,0094	22,72.....	−1,2900	−0,0077
24,8......	−0,0081	1,1848	24,34.....	0,0008	1,2863
26,35.....	1,1966	0,0043	25,85.....	1,2794	0,0069
28,0......	−0,0380	−1,1954	27,48.....	−0,0009	−1,2754
29,5......	−1,2029	−0,0159	29,0......	−1,2709	−0,0099
31,15.....	0,0265	1,2013	30,62.....	−0,0018	1,2670
32,65.....	1,2081	0,0263	32,16.....	1,2640	−0,0106
34,3......	−0,0165	−1,2061	33,76.....	0,0068	−1,2599
35,85.....	−1,2127	0,0250	35,3......	−1,2586	0,0040
37,45.....	0,0078	1,2100	36,92.....	0,0114	1,2555
39,0......	1,2165	−0,0176	38,44.....	1,2540	0,0046
40,6......	−0,0002	−1,2132	40,06.....	−0,0030	−1,2506
42,15.....	−1,2197	0,0108	41,6......	−1,2503	0,0109
43,75.....	−0,0065	1,2157	43,2......	−0,0065	1,2462
45,3......	1,2223	−0,0050	44,74.....	1,2475	−0,0005
46,9......	0,0124	−1,2178	46,36.....	−0,0080	−1,2444
48,45.....	−1,2244	−0,0003	47,88.....	−1,2450	−0,0107
50,05.....	−0,0177	1,2190	49,5......	−0,0032	1,2412
51,6......	1,2261	0,0051	51,04.....	1,2430	−0,0024
53,2......	−0,0225	−1,2207	52,66.....	−0,0057	−1,2402
54,75.....	−1,2275	−0,0095	54,18.....	−1,2414	−0,0100
56,35.....	−0,0269	1,2217	55,8......	−0,0026	1,2377
57,9......	1,2287	0,0134	57,34.....	1,2402	−0,0021
59,55.....	−0,0304	−1,2271	58,96.....	−0,0095	−1,2373

max $|y(x)|$ augmente vers 1,2345. max $|y(x)|$ diminue vers 1,2345.

L'examen du tableau II montre qu'une solution périodique instable, ayant une amplitude voisine de l'unité, existe pour $1{,}48 < c_0 < 1{,}49$ et $c_2 = 0{,}1$. Pour faciliter la comparaison, le tableau II contient aussi la solution périodique de (5) lorsque cette équation est linéaire ($c_2 = 0$).

TABLEAU II.

Solution périodique instable de $\dot{y}(x) + y(x-g) = 0$, $g = c_0 + c_2 y^2(x)$, $y(0) = b$.

$c_0 = 1{,}57080$, $c_2 = 0$, $b = 1$.		$c_0 = 1{,}48$, $c_2 = 0{,}1$ $b = 1$.		$c_0 = 1{,}49$, $c_2 = 0{,}1$, $b = 1$.	
x.	$y(x)$.	x.	$y(x)$.	x.	$y(x)$.
4,15......	−1,0708	4,15.....	−1,0595	4,2......	−1,0719
5.725.....	0,0097	5,7......	−0,0150	5,75.....	0,0093
7,275.....	1,0739	7,3......	1,0523	7,35.....	1,0783
8,85......	0,0084	8,85.....	−0,0037	8,9......	−0,0069
10,425.....	−1,0741	10,45.....	−1,0402	10,5......	−1,0825
12,0.......	0,0006	12,0......	0,0249	12,05.....	0,0034
13,575.....	1,0741	13,55.....	1,0264	13,65.....	1,0873
15,15......	−0,0096	15,1......	0,0025	15,2......	0,0013
16,7.......	−1,0740	16,65.....	−1,0101	16,8......	−1,0930
18,275.....	−0,0082	18,25.....	0,0248	18,35.....	−0,0076
19,85......	1,0741	19,8......	0,9928	19,95.....	1,0997
21,425.....	−0,0008	21,35.....	−0,0054	21,5......	0,0157
23,0.......	−1,0741	22,9.. ...	−0,9725	23,15.....	−1,1078
24,575.....	0,0098	24,45.....	−0,0090	24,65.....	−0,0261
26,125.....	1,0740	26,05.....	0,9499	26,3......	1,1179
27,7.......	0,0080	27,55.....	0,0185	27,85.....	−0,0164
29,275.....	−1,0741	29,15.....	−0,9251	29,45.....	1,1298
30,85......	0,0010	30,65.....	−0,0226	31,0......	0,0002
32,425.....	−1,0741	32,25.....	0,8979	32,6......	1,1440
max $\|y(x)\|$ stationnaire		33,75.....	0,0217	34,15.....	0,0205
		max $\|y(x)\|$ diminue		35,8......	−1,1618
				max $\|y(x)\|$ augmente	

L'équation (5) fut programmée pour l'ordinateur I. B. M. 1410 par M. L. P. A. Robichaud et les calculs furent effectués au Centre de Calcul de l'Université Laval. Ces calculs furent subventionnés par un octroi du Conseil National des Recherches du Canada.

(*) Séance du 27 mai 1963.
(1) I. GUMOWSKI, *Thèse*, Université de Toulouse, octobre 1961.
(2) I. GUMOWSKI et M. CLERGUE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1522.
(3) I. GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2736.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la programmation linéaire.* Note (*) de MM. **Marius Iosifescu** et **Radu Theodorescu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. On sait que la programmation linéaire consiste dans le problème suivant d'extrémum conditionné : on donne une matrice $A = (a_{ij})$, $1 \leqq i \leqq m$, $1 \leqq j \leqq n$, et deux vecteurs $b = (b_k)$, $1 \leqq k \leqq m$, $c = (c_l)$, $1 \leqq l \leqq n$, et l'on cherche un vecteur $x = (x_l)$, $1 \leqq l \leqq n$, tel que

$$(1) \quad \begin{cases} Ax \geqq b, \\ x \geqq 0, \\ c'x = \text{minimum}, \end{cases}$$

où l'accent représente l'opération de transposition.

Nous sommes conduits à considérer aussi des problèmes de programmation linéaire où les matrices A, b, c, sont formées par des variables aléatoires définies sur un champ d'événements $(\Omega, \mathcal{K},)$.

Le cas le plus général qui peut se présenter consiste dans la programmation linéaire avec incertitude partielle, où la répartition conjuguée F d'une partie des composantes des matrices A, b, c est connue.

Il y a deux cas particuliers extrêmes très importants. Le premier se réfère à la programmation linéaire avec incertitude totale où la répartition conjuguée $F_{A,b,c}$ des composantes des matrices A, b, c n'est pas connue et le deuxième à la programmation linéaire aléatoire [1] où la répartition $F_{A,b,c}$ est connue, par la donnée d'une probabilité P sur $\mathcal{K}$.

Dans le cas de la programmation linéaire avec incertitude partielle le problème doit être posé d'une manière adéquate à son aspect aléatoire. Dans ce qui suit nous nous proposons de montrer que l'appareil de la théorie des jeux, qui a été déjà utilisé pour résoudre le problème (1) [2], donne la possibilité de traiter d'une manière naturelle ce cas.

2. Soit φ_k, $1 \leqq k \leqq m$, m applications continues, bornées et non décroissantes de la droite réelle en elle-même et qui satisfont à la condition

$$\varphi_k(u) = 0 \quad \text{si} \quad u \leqq 0.$$

Considérons le jeu suivant à deux personnes de somme nulle sous la forme simultanée dans lequel les joueurs sont « nous » (le programmateur) et un adversaire fictif. Nos stratégies sont les vecteurs $x \geqq 0$ qui appartiennent à un ensemble convenablement choisi Δ_1 et les stratégies de l'adversaire sont les triplets $(A(\omega), b(\omega), c(\omega))$, $\omega \in \Omega$; dans ce qui suit nous désignerons par Δ_2 la partie de l'espace euclidien à $mn + m + n$ dimensions qui correspond aux valeurs des composantes des matrices $A(\omega)$, $b(\omega)$, $c(\omega)$, $\omega \in \Omega$.

D'après le choix d'une paire de stratégies x et $(A(\omega), b(\omega), c(\omega))$, notre gain est

$$g(x, A(\omega), b(\omega), c(\omega)) = -c'(\omega)\, x - \sum_{i=1}^{m} \varphi_i\left(b_i(\omega) - \sum_{j=1}^{n} a_{ij}(\omega)\, x_j\right) \quad (^9).$$

Résoudre un problème de programmation linéaire avec incertitude partielle revient à résoudre le jeu à deux personnes de somme nulle décrit ci-dessus.

Soit M l'ensemble des répartitions F_x définies sur Δ_1 et N l'ensemble des répartitions $F_{A,b,c}$ définies sur Δ_2 qui se réduisent à la répartition connue F sur la partie considérée des composantes des matrices A, b, c.

D'après ([10]), si les ensembles Δ_1 et Δ_2 sont compacts, il existe $F_x^* \in M$, $F_{A,b,c}^* \in N$ qui constituent la solution de notre jeu, c'est-à-dire

$$\max_{F_x \in M}\ \min_{F_{A,b,c} \in N} \int_{\Delta_1 \times \Delta_2} g(\xi, \alpha, \beta, \gamma)\, dF_x(\xi)\, dF_{A,b,c}(\alpha, \beta, \gamma)$$
$$= \min_{F_{A,b,c} \in N}\ \max_{F_x \in M} \int_{\Delta_1 \times \Delta_2} g(\xi, \alpha, \beta, \gamma)\, dF_x(\xi)\, dF_{A,b,c}(\alpha, \beta, \gamma)$$
$$= \int_{\Delta_1 \times \Delta_2} g(\xi, \alpha, \beta, \gamma)\, dF_x^*(\xi)\, dF_{A,b,c}^*(\alpha, \beta, \gamma).$$

Ce sera F_x^* la solution du problème de programmation linéaire avec incertitude partielle.

3. Les cas extrêmes mentionnés se présentent de la manière suivante.

Dans le premier cas, N est l'ensemble de toutes les répartitions $F_{A,b,c}$ définies sur Δ_2.

Dans le deuxième cas, on connaît $F_{A,b,c}$ et cela revient au fait que N contient seulement cet élément. Pour Δ_1 on peut prendre l'ensemble

$$\{x \mid x \geqq 0,\ P(\{\omega \mid A(\omega)\, x \geqq b(\omega)\}) \geqq \delta\},$$

où $0 < \delta < 1$ est un nombre donné. La stratégie F_x^*, si elle existe, sera une stratégie simple. Si $\delta = 1$, alors Δ_1 est un ensemble fermé et convexe et les pénalités disparaissent de l'expression du gain moyen, qui se réduit à

$$\int_{\Delta_1} -\bar{c}'\xi\, dF_x(\xi),$$

où $\bar{c}'$ représente la valeur moyenne de c', et le problème revient à déterminer le maximum de $-c'x$ pour $x \in \Delta_1$. Par exemple, ce cas ($\delta = 1$) a lieu quand les matrices A, b sont presque sûrement constantes ([4]).

4. Enfin, nous remarquons qu'on peut aborder de la même manière des problèmes de programmation non linéaires avec incertitude partielle.

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) *Voir*, par exemple, ([2]), ([3]), ([5]), ([6]), ([7]) et ([8]).

([2]) M. Iosifescu et R. Theodorescu, *Comunicările Acad. R. P. R.*, 12, 1962, p. 299-302.

([3]) A. Madansky, *Operations Research*, 10, n° 4, 1962, p. 463-471.

([4]) G. Mihoc, *Revista de Statistică*, 12, 1959, p. 13-17.

(5) O. Onicescu, *La stratégie des jeux avec applications à la programmation linéaire* (en roumain), éd. Acad. R. P. R., Bucarest, 1961.

(6) G. Tintner, J. K. Sengputa et B. Morrison, *Stochastic linear programming with application to planning in India* (litographié), 1962.

(7) S. Vajda, *Mathematical programming*, Londres, 1961.

(8) I. Yañez, *Trabajos de Estadistica*, 12, 1961, p. 87-100.

(9) La somme qui apparaît dans cette expression peut être considérée comme une pénalité qu'on doit supporter comme conséquence du fait que la condition $Ax \geqq b$ n'est pas satisfaite. Dans les applications pratiques, les fonctions φ_k, $1 \leqq k \leqq m$ sont choisies suivant la meilleure convenance.

(10) K. Fan, *On systems of linear inequalities*, dans la collection *Linear inequalities and related systems*, éditée par H. W. Kuhn et A. W. Tucker, Princeton, 1956.

MÉCANIQUE. — *Sur le problème du mouvement plan parallèle non stationnaire d'une plaque mince.* Note (*) de M. **Serge Vladimirsky**, présentée par M. Henri Villat.

Solution du problème de Wagner [1] concernant le mouvement plan parallèle non stationnaire d'une plaque mince à l'aide des intégrales des fonctions algébriques. Réduction du problème à un système de récurrence permettant le calcul des coefficients de la série qui définit l'intensité tourbillonnaire du sillage sous forme finie. Solution approchée.

L'analyse des vitesses sur la plaque $(-1, 1)$ et sur le sillage tourbillonnaire $(1, r)$ dans le plan $z = x + iy$ permet de considérer ceux-ci comme des lignes de passage des surfaces de Riemann à deux feuillets et, par suite, d'exprimer le champ des vitesses complexes autour de la plaque à l'aide des intégrales de fonctions algébriques de seconde espèce [2] :

$$(1)\qquad \frac{dw}{dz} = i\sqrt{\frac{z-1}{z+1}}\left\{V + a + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \int_1^z \frac{u z^{n-1} - z^n Q_n}{u}\, dz\right\} + i\sqrt{\frac{z+1}{z-r}}\left\{c + \sum_{n=1}^{\infty} d_n \int_r^z \frac{u' z^{n-1} - z^n Q'_n}{u'}\, dz\right\}.$$

Dans cette expression, dont les notations sont celles de [2], $u = \sqrt{z^2 - 1}$, $u' = \sqrt{(z+1)(z-r)}$ et $r = Ut$ où U est la vitesse à l'infini du courant uniforme parallèle à la plaque, t, le temps et V est la vitesse brusque ou continue de la plaque normale à celle-ci; a, b_n, c, d_n, sont les fonctions réelles de r définies par les conditions :

(1) à l'infini dw/dz est nul;

(2) la composante de vitesse normale à la plaque est nulle;

(3) à tout instant la circulation autour de la plaque et du sillage est nulle;

(4) intensité du sillage ne dépend que de la différence $r - x = \sigma$.

L'ensemble des conditions (1), (2) et (3) conduit à la relation

$$(2)\qquad \frac{r+3}{2}c + e + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_{2n-1}}{2n-1}\,\frac{(2n-1)!!}{2^n n!} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} d_n\left(b_{n+2} + 2b_{n+1} - \frac{r+3}{2} r^n\right) = V,$$

où

$$e = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} a_n \sum_{p=1}^{n} e_p,$$

e_p étant des polynomes connus qui ne dépendent que de r.

D'autre part, l'intensité tourbillonnaire sur le sillage, différence des composantes tangentielles des vitesses de part et d'autre du segment $(1, r)$, s'écrit d'après (1) :

$$\gamma(x, r) = -2\sqrt{\frac{1+x}{r-x}}\left(c + \sum_{n=1}^{\infty} d_n \frac{x^n - n}{n}\right)$$

ou bien, en tenant compte de la condition (4),

$$\gamma(x, r) = g(\sigma) = -\frac{2}{\sqrt{\sigma}}(\lambda_0 - \lambda_1\sigma + \lambda_2\sigma^2 - \ldots), \tag{3}$$

les coefficients λ étant liés aux coefficients c et d_n d'une manière évidente. Si maintenant on élimine b_n, c, d_n, e et si l'on pose $r = 1 + s$ (s étant la longueur du sillage proprement dite) la relation (2) s'écrit

$$2\lambda_0 + \frac{1}{2}\lambda_0 s + \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{(2n+1)!!}{2^{n+1}(n+1)!}s^{n+1}\left(2 + \frac{s}{2n+4}\right)$$
$$\times\left[\lambda_{n+1} + \sum_{k=1}^{n+1}(-1)^k\frac{(2k-1)!!}{2^k k!}\frac{\lambda_{n+1-k}}{(s+2)^k}\right] = \mathrm{V}\sqrt{2+s}.$$

Cette identité a lieu quel que soit $s < +\infty$, car le second membre admet le développement suivant :

$$\sqrt{2+s} = \sqrt{2}\left\{1 + \frac{1}{2}\frac{s}{2+s} + \frac{1.3}{2.4}\left(\frac{s}{2+s}\right)^2 + \ldots\right\}.$$

En posant $s/(2+s) = \xi$ dans l'identité ci-dessus et, si par exemple V est constant (cas du mouvement brusque normalement à la plaque), on trouve, en identifiant, un système de récurrence d'où

$$\left\{\begin{array}{llll} \lambda_0 = \frac{1}{2}, & \lambda_1 = \frac{1}{2^3}, & \lambda_2 = \frac{5}{3.2^6}, & \lambda_3 = \frac{23}{3.5.2^8}, \\ \lambda_4 = \frac{101}{3.5.2^{12}}, & \lambda_5 = \frac{1\,627}{3.7.9.2^{14}}, & \lambda_6 = \frac{253\,921}{3.5.7.9.11.2^{17}}, \ldots \end{array}\right. \tag{4}$$

On peut montrer que la série qui figure dans (3) avec les coefficients (4) n'est convergente que pour $\sigma \leqq 2$. Mais son domaine de convergence peut être élargi en introduisant la transformation $\sigma = 2(1+\zeta)/(1-\zeta)$ et en développant en série des puissances de ζ.

Solution approchée. — Si dans (1) on néglige tous les b_n et d_n, l'expression

$$\frac{dw}{dz} = \frac{\mathrm{V}i}{r+3}\left[(r+1)\sqrt{\frac{z-1}{z+1}} + 2\sqrt{\frac{z+1}{z-r}}\right] \tag{5}$$

peut être interprétée comme vitesse complexe *stationnaire*, pour un $r = 1 + s$ fixe. L'intensité du sillage correspondant à ce cas fictif est donnée par

$$f(x) = \frac{4\mathrm{V}}{r+3}\sqrt{\frac{1+x}{r-x}}. \tag{6}$$

D'après (5) la circulation s'annule avec le sillage ($r = 1$) mais quand $r \to \infty$ la circulation autour de la plaque tend vers $\Gamma_\infty = 2\pi\mathrm{V}$. Entre ces limites la circulation croît et son expression approchée peut être obtenue en intégrant (6) changé de signe :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = 1 - \frac{2}{s+4}\left[\frac{s+6}{4} - \frac{1}{\pi}\sqrt{2s} - \frac{2+s}{2\pi}\arcsin\frac{s-2}{s+2}\right].$$

Dans ces conditions l'intensité de sillage dans le mouvement *non stationnaire* approché sera obtenue en dérivant la circulation par rapport à s :

$$g(s) = -\frac{4\mathrm{V}}{(s+4)^2}\left[4\sqrt{\frac{2}{s}} + \arc\cos\frac{2-s}{2+s}\right].$$

Dans le domaine de $s = 0$ et $s = \infty$, $\Gamma(s)$ et $g(s)$ sont du même ordre en s que la solution exacte.

L'expression (6) permet aussi le calcul de la déficience approchée :

$$\mathrm{D}(s) = -\frac{1}{2\pi\mathrm{V}}\int_1^{1+s}\frac{f(x)}{\sqrt{x^2-1}}\,dx = \frac{2}{s+4}$$

qui est identique à celle proposée par M. Garrick [3].

(*) Séance du 27 mai 1963.

[1] H. WAGNER, *Ueber die Entstehung des dynamischen Auftriebes von Tragflugeln* (*Z. A. M. M.*, 5, 1925, p. 17-35).

[2] P. APPELL et E. GOURSAT, *Théorie des fonctions algébriques et de leurs intégrales*, Paris, 1895.

[3] I. E. GARRICK, *On some Reciprocal Relations in the theory of Non-Stationary Flows* (*N. A. C. A.*, Rep. 629, 1938).

ÉLASTICITÉ. — *Sur une méthode permettant de déterminer la flexion d'une barre reposant sur un sol horizontal, dont la réaction est donnée par une loi de seconde approximation.* Note (*) de M. **Michel Soldini**, présentée par M. Maurice Roy.

Soit une barre rectiligne, chargée et reposant sur un sol horizontal élastique. Supposons que la réaction du sol $p(x)$ satisfasse à la loi linéaire de seconde approximation $p = \alpha y - \beta y''$ ([1]), où $y(x)$ désigne le déplacement vertical d'un point de la surface, situé sous l'axe (ligne élastique) de la barre ou dans son prolongement, et où α, β sont des constantes positives, dépendant de l'élasticité du sol. L'équation différentielle régissant la flexion est

$$(1) \qquad y^{\text{IV}} - by'' + ay = \frac{q(x)}{\text{EJ}}, \qquad \text{où} \qquad a = \frac{\alpha}{\text{EJ}} \qquad \text{et} \qquad b = \frac{\beta}{\text{EJ}},$$

$q(x)$ désignant la surcharge de la barre et EJ son module de rigidité. Comme on a en général $b < 2\sqrt{a}$, il est indiqué de poser

$$\lambda_1 = 0,5(2\sqrt{a} + b)^{\frac{1}{2}}, \qquad \lambda_2 = 0,5(2\sqrt{a} - b)^{\frac{1}{2}},$$

et de mettre la solution de (1) sous la forme

$$(2) \quad y(x) = e^{\lambda_1 x}(C_1 \cos\lambda_2 x + C_2 \sin\lambda_2 x) + e^{-\lambda_1 x}(C_3 \cos\lambda_2 x + C_4 \sin\lambda_2 x) + F(x),$$

$C_1, \ldots, C_4$ étant des constantes arbitraires et $F(x)$, une solution particulière. Dans les applications [*voir* par exemple ([2])] la méthode classique, qui consiste à déterminer les constantes d'intégration à partir des conditions aux limites, conduit à des expressions compliquées, si la barre a une longueur finie. Par contre, si la longueur de la barre est infiniment grande, et si $q(x) = 0$ à l'exception d'un point où il y a une singularité, on obtient des expressions simples (fonction d'influence). En se basant sur la loi de première approximation $p = ky$ ([3]), Hetényi a proposé en 1936 ([4]) et développé dans la suite ([5]) la *méthode de superposition*, qui simplifie notablement les calculs. Nous désirons étendre ce procédé au cas où la réaction du sol est donnée par la loi de seconde approximation citée.

Cette méthode consiste à ramener la détermination de la courbe $y(x)$ relative à une barre de longueur finie $\overline{\text{AB}}$, supportant des charges données quelconques, à celle relative à une barre de longueur infinie, sous l'action des mêmes charges, augmentées de forces et de moments convenablement choisis, en remplaçant en outre le système de forces données par des charges standard simples.

Considérons tout d'abord les deux cas de charge standard définis en appliquant, à la barre de longueur infinie, soit une force concentrée P, soit un couple de moment M (*fig.* 1*a* et 1*b*). Posons pour abréger

$$A_{x'} = e^{-\lambda_1 x'}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\cos\lambda_2 x' + \sin\lambda_2 x'\right), \qquad B_{x'} = e^{-\lambda_1 x'}\sin\lambda_2 x',$$

$$C_{x'} = e^{-\lambda_1 x'}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\cos\lambda_2 x' - \sin\lambda_2 x'\right), \qquad D_{x'} = e^{-\lambda_1 x'}\left(\cos\lambda_2 x' - \frac{b}{4\lambda_1\lambda_2}\sin\lambda_2 x'\right),$$

x' étant l'abscisse d'une section quelconque, mesurée à partir de la section où est appliquée la force P ou le couple M. Dans le cas de la force concentrée P (*fig.* 1*a*), la solution (2) devient, Y_P désignant le déplacement vertical, M_P le moment fléchissant et Q_P l'effort tranchant :

$$(3)\qquad \begin{cases} Y_P(x') = \dfrac{P\sqrt{a}}{4\alpha\lambda_2}A_{|x'|}, & Y'_P(x') = \mp\dfrac{Pa}{4\alpha\lambda_1\lambda_2}B_{|x'|}, \\ M_P(x') = \dfrac{P}{4\lambda_2}C_{|x'|}, & Q_P(x') = \mp\dfrac{P}{2}D_{|x'|}; \end{cases}$$

les signes supérieurs correspondent à $x' > 0$, les signes inférieurs à $x' < 0$. Dans le cas du couple M (*fig.* 1*b*), on a

$$(4)\qquad \begin{cases} Y_M(x') = \pm\dfrac{Ma}{4\alpha\lambda_1\lambda_2}B_{|x'|}, & Y'_M(x') = \dfrac{Ma}{4\alpha\lambda_2}C_{|x'|}, \\ M_M(x') = \pm\dfrac{M}{2}D_{|x'|}, & Q_M(x') = \dfrac{M}{4\lambda_2}[(\lambda_2^2 - 3\lambda_1^2)A_{|x'|} + 2bB_{|x'|}]. \end{cases}$$

Soit maintenant une barre de longueur finie $\overline{AB} = l$, supportant des charges verticales quelconques (*fig.* 2*a*). Considérons d'autre part la barre de même module de rigidité mais de longueur infinie, et particulièrement un domaine $\overline{AB} = l$, supportant les mêmes charges. L'équation diffé-

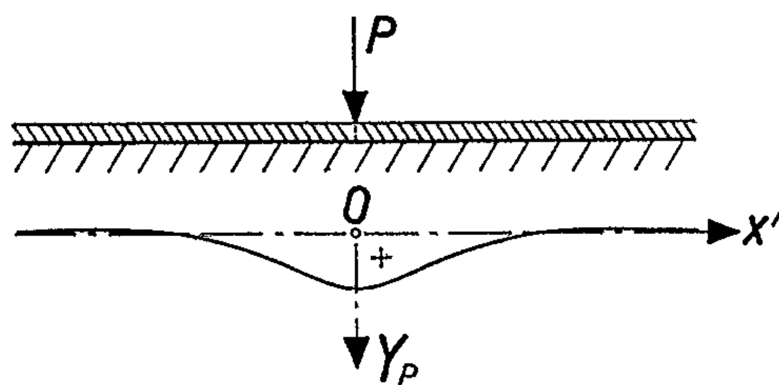


Fig. 1 *a*.

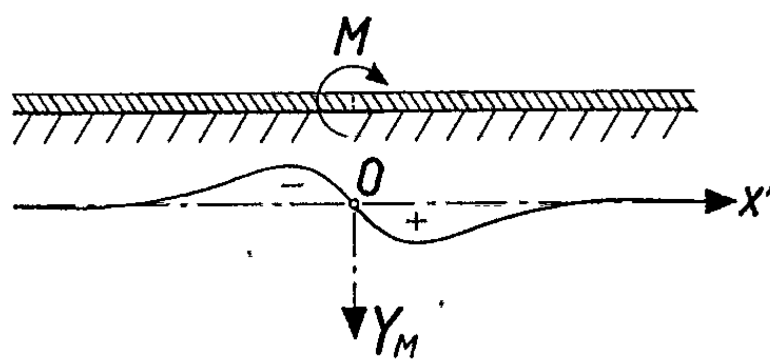


Fig. 1 *b*.

rentielle régissant la flexion de la barre de longueur infinie est, dans ce domaine, la même que celle de la barre de longueur finie $\overline{AB}$. Pour obtenir la ligne élastique $y(x)$ cherchée, en intégrant l'équation différentielle dans le cas de la barre de longueur infinie, il faut ajouter en A et en B des forces P_{0A} et P_{0B} et des couples M_{0A} et M_{0B}, choisis de façon que les conditions aux limites de la barre $\overline{AB}$ soient satisfaites (*fig.* 2*b*), c'est-à-dire tels qu'aux extrémités les moments fléchissants soient nuls et les efforts tranchants égaux aux forces concentrées K provenant, en vertu de la loi de seconde approximation, de la discontinuité de la dérivée y' en ces

points [2]. Ces quatre conditions déterminent P_{0A}, P_{0B}, M_{0A}, M_{0B}. On peut simplifier le système à résoudre en remplaçant une force donnée quelconque par deux forces symétriques et deux forces antisymétriques, procédé souvent utilisé en statique.

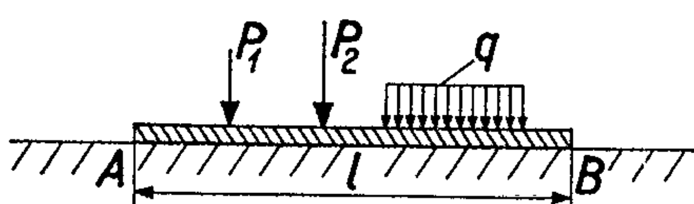


Fig. 2 *a*.

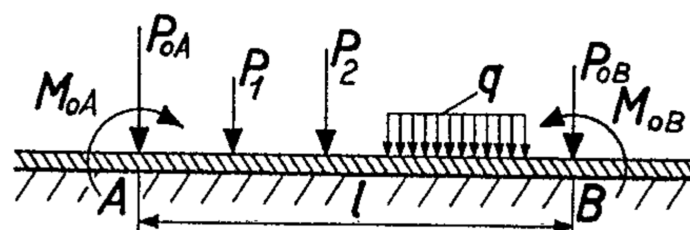


Fig. 2 *b*.

Examinons le cas où les charges appliquées sont des forces concentrées symétriques par rapport au milieu O de $\overline{AB}$ (*fig.* 3). A cause de la symétrie, on a $P_{0A} = P_{0B} = P_0$ et $M_{0A} = M_{0B} = M_0$. Désignons par $\overline{y}_B$, $\overline{y}'_B$, $\overline{M}_B$, $\overline{Q}_B$ les valeurs de y, y', du moment fléchissant et de l'effort tranchant en B,

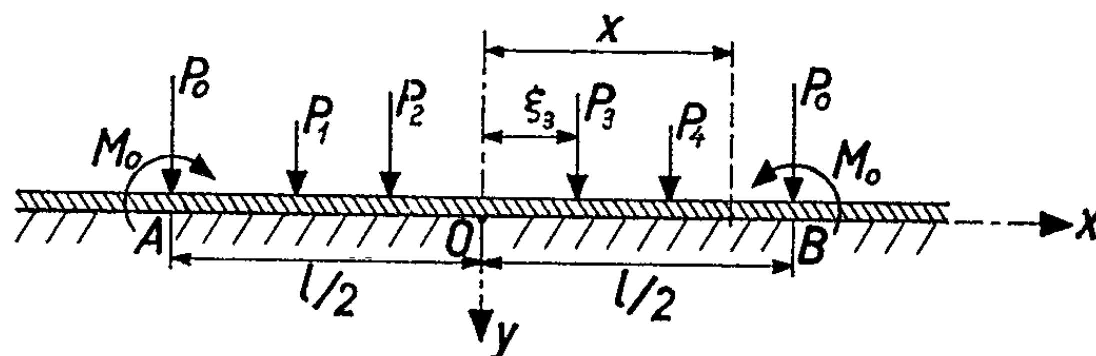


Fig. 3.

dues aux charges données, mais appliquées à la barre de longueur infinie. Ces grandeurs s'obtiennent en faisant une première application du principe de superposition à l'aide des formules (3). On a par exemple, en remarquant que $x' = x - \xi$, où x est l'abscisse du point où l'on considère la flexion et ξ l'abscisse du point d'application d'une charge standard,

$$\overline{y}_B = \sum_{i=1}^{n} \frac{P_i}{P} Y_P\left(\frac{l}{2} - \xi_i\right).$$

Les forces P_0 et les couples M_0 agissent aussi sur la barre, et en remarquant que $A_0 = C_0 = \lambda_2/\lambda_1$, $B_0 = 0$ et $D_0 = 1$, le moment fléchissant et l'effort tranchant en B valent respectivement

$$\overline{M}_B + \frac{P_0}{4\lambda_2}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} + C_l\right) + \frac{M_0}{2}(1 + D_l),$$

$$\overline{Q}_B + \frac{P_0}{2}(1 - D_l) + \frac{M_0}{4\lambda_2}\left[(3\lambda_1^2 - \lambda_2^2)\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - A_l\right) + 2b B_l\right].$$

L'effort tranchant doit être égal à la force concentrée K définie plus haut :

$$K = -\beta\left[y'\left(\frac{l}{2} + 0\right) - y'\left(\frac{l}{2} - 0\right)\right], \tag{5}$$

où $y'(l/2 + 0)$ est la dérivée, en B, de la fonction $y = y_B e^{\sqrt{\alpha/\beta}(l/2 - x)}$ relative au domaine extérieur à la barre. Cette dérivée est égale à $-\sqrt{\alpha/\beta}\, y_B$.

Par contre $y'(l/2 - 0)$ est la valeur de la dérivée, en B, de la fonction $y(x)$ représentant la ligne élastique de la barre, c'est-à-dire y'_B. Les grandeurs y_B et y'_B sont égales à celles désignées plus haut par $\bar{y}_B$ et $\bar{y}'_B$, augmentées des valeurs correspondantes, dues aux charges supplémentaires P_0 et M_0. On obtient ainsi

$$K = \beta\left(\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\bar{y}_B + \bar{y}'_B\right) + \frac{P_0}{4\lambda_2}\left[\sqrt{b}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} + A_l\right) - \frac{b}{\lambda_1}B_l\right] - \frac{M_0}{4\lambda_2}\left[b\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - C_l\right) - \frac{\sqrt{ab}}{\lambda_1}B_l\right].$$

En écrivant que $M_B = 0$ et $Q_B = -K$ et en posant

$$r = \frac{1}{2}(1\ D_l),+ \qquad s = \frac{\sqrt{a}}{4\lambda_2}\left[\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - A_l + \frac{\sqrt{b}}{\lambda_1}B_l\right],$$

$$t = \frac{1}{4\lambda_2}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} + C_l\right), \qquad u = \frac{1}{2}(1 - D_l) + \frac{\sqrt{b}}{4\lambda_2}\left[\frac{\lambda_2}{\lambda_1} + A_l - \frac{\sqrt{b}}{\lambda_1}B_l\right],$$

on obtient

$$P_0 = \frac{1}{D_s}\left\{s\bar{M}_B - r\left[\bar{Q}_B + \beta\left(\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\bar{y}_B + \bar{y}'_B\right)\right]\right\},$$

$$M_0 = -\frac{1}{D_s}\left\{u\bar{M}_B - t\left[\bar{Q}_B + \beta\left(\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\bar{y}_B + \bar{y}'_B\right)\right]\right\}, \qquad \text{où} \quad D_s = ru - st.$$

Les expressions de P_0 et M_0 relatives au cas de charges antisymétriques s'obtiennent par des calculs analogues.

Pour avoir l'équation de la courbe $y(x)$ cherchée, il suffit d'ajouter, en un point d'abscisse x, aux valeurs de y produites par les charges données, celles engendrées par les surcharges P_0 et M_0 maintenant connues, ce qui donne, d'après (3) et (4) :

$$y(x) = \sum_{i=1}^{n}\frac{P_i}{P}Y_P(x - \xi_i) + \frac{P_0}{P}\left[Y_P\left(x + \frac{l}{2}\right) + Y_P\left(x - \frac{l}{2}\right)\right] + \frac{M_0}{M}\left[Y_M\left(x + \frac{l}{2}\right) - Y_M\left(x - \frac{l}{2}\right)\right].$$

Remarque. — La grandeur de la force K donnée par la formule (5), n'est qu'une valeur approchée. Une amélioration de cette valeur par l'introduction de termes complémentaires est à l'étude; elle apporterait quelques modifications aux calculs, mais ne changerait rien aux principes de la méthode exposée.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) H. FAVRE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2653 et 252, 1961, p. 2988.

(2) W. SCHUMANN et M. SOLDINI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1853.

(3) E. WINKLER, *Die Lehre von der Elastizität und Festigkeit*, Prag, 1867, p. 182.

(4) M. HETÉNYI, Rapport final du 2e *Congrès de l'Association internationale des Ponts et Charpentes*, Berlin-Munich, VIII, 4, 1936, p. 846.

(5) M. HETÉNYI, *Beams on Elastic Foundation*, Oxford University Press, 1946.

(*École Polytechnique Fédérale, Zurich.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Détermination analogique du potentiel de perturbation autour d'une surface portante en mouvement hélicoïdal.* Note (*) de M. **Patrice Sulmont**, présentée par M. Henri Villat.

1. Dans la théorie tourbillonnaire de l'hélice, construite sur un modèle semblable à la théorie de Prandtl pour les ailes portantes de grand allongement, l'hypothèse simplificatrice fondamentale, qui assimile les tourbillons liés à chaque pale à une ligne portante, ne permet que la détermination des caractéristiques aérodynamiques globales de chaque profil supposé placé dans un écoulement bidimensionnel approprié. Quand on sort du domaine de validité d'une telle simplification, c'est-à-dire notamment quand l'envergure des pales devient faible, la répartition des pressions sur chaque profil s'écarte de plus en plus de celle d'un écoulement plan, et une étude du champ des vitesses autour des pales devient nécessaire. Le schéma adopté à cette intention conserve pour le sillage celui de la théorie de Prandtl, mais considère sur les pales des distributions de tourbillons liés dont l'intensité est telle que ces surfaces soient tangentes aux lignes de courant de l'écoulement relatif.

2. La solution linéaire proposée ici dans l'hypothèse où le propulseur n'induit que de faibles perturbations dans l'écoulement relatif général résultant de la translation V_∞ suivant l'axe et de la rotation ω autour de cet axe, profite d'importantes simplifications géométriques; en particulier, les pales, supposées infiniment minces, sont confondues avec leurs projections sur les surfaces de courant du mouvement relatif non perturbé, hélicoïdes issus des bords de fuite, auxquels on assimile habituellement les nappes de sillage. Pour un propulseur à p pales, le champ des vitesses de perturbation a une symétrie de répétition d'ordre p et l'étude se limite donc à une région comprise entre deux nappes d'hélicoïde faisant un angle de $2\pi/3$. Le fluide étant supposé parfait, irrotationnel, incompressible, et le mouvement permanent dans un repère lié à l'hélice, l'écoulement est défini par son potentiel des vitesses de perturbation φ, fonction harmonique des coordonnées régie par les conditions aux limites suivantes :

a. Sur les pales, la condition de glissement s'écrit, au rayon x

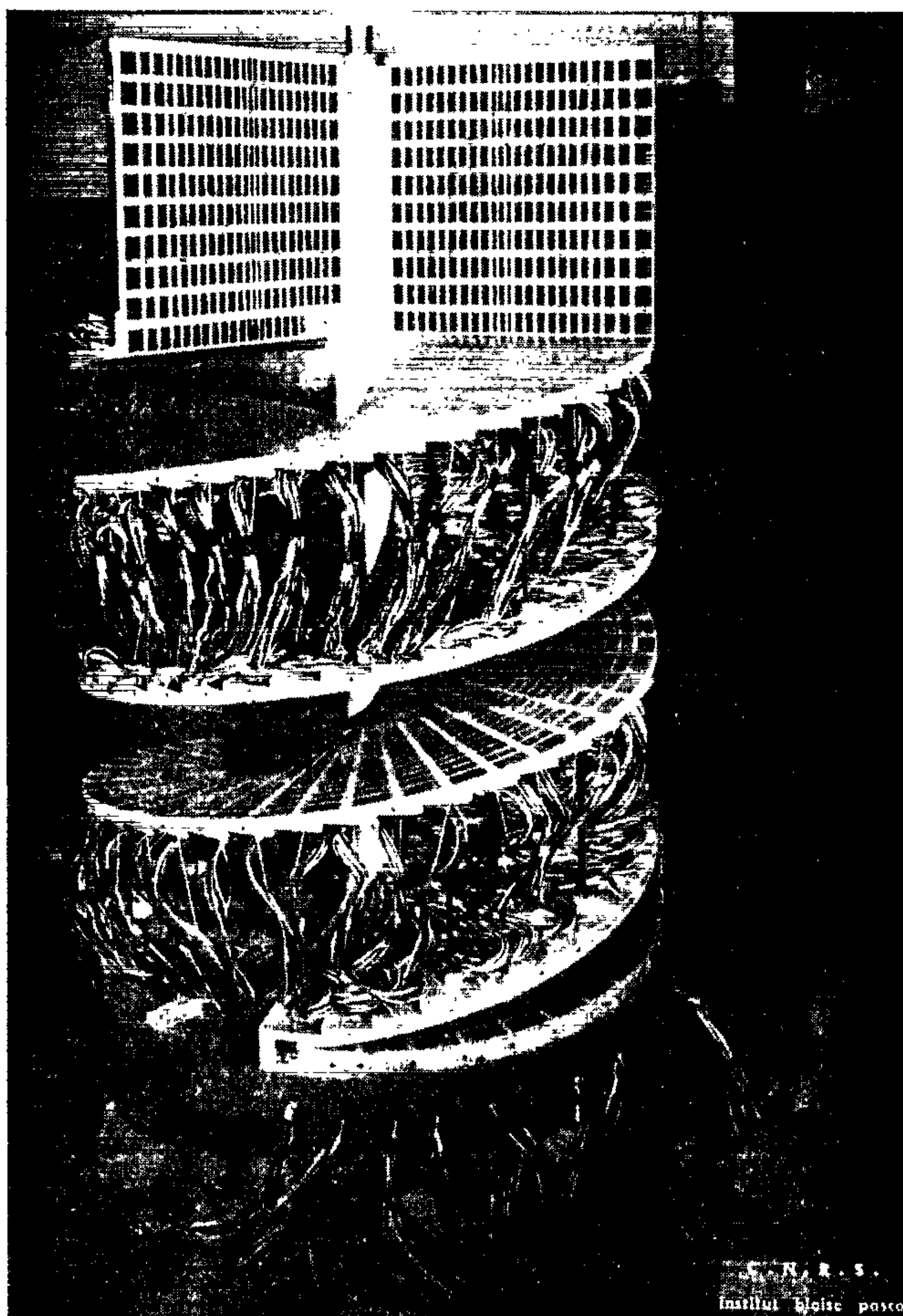
$$\frac{\partial\varphi}{\partial n} = \sqrt{V_\infty^2 + \omega^2 x^2}\, i(x, \tau), \tag{1}$$

où τ est l'abscisse curviligne le long d'une corde, i l'inclinaison locale de la pale sur l'hélicoïde et n la normale dirigée vers le fluide.

La dérivée normale est donc continue à la traversée d'une pale, mais les vitesses tangentielles, comme les pressions et par conséquent φ, sont discontinues.

b. La continuité de la pression dans le sillage se traduit, d'après la formule de Bernoulli linéarisée, par

$$\delta p = -\rho\sqrt{V_{\infty}^2 + \omega^2 x^2}\,\delta\frac{\partial\varphi}{\partial\tau} = 0, \qquad \text{soit} \quad \delta\frac{\partial\varphi}{\partial\tau} = 0,$$



de sorte que la différence de potentiel $\delta\varphi$ entre les deux faces d'une même nappe du sillage est constante le long de chaque hélice géométrique.

c. Au bord de fuite des pales la continuité des pressions entre l'intrados et l'extrados impose à la discontinuité de potentiel $\delta\varphi_{BF}$ d'avoir la même valeur que celle du sillage.

d. A l'infini aval, enfin, le potentiel de perturbation présente, comme dans la théorie de la ligne portante, la symétrie hélicoïdale d'ordre p; le souffle de l'hélice implique l'existence de vitesses induites dans les direc-

tions axiale et tangentielle; si donc on limite le domaine d'étude à l'infini par un plan perpendiculaire à l'axe, des conditions sur la dérivée normale à cette surface sont à respecter.

3. La solution du problème ainsi posé est obtenue par la méthode des analogies rhéoélectriques en identifiant φ au potentiel électrique d'une cuve. Le milieu conducteur, de l'eau en l'occurrence, représente la région comprise entre deux hélicoïdes : la cuve est donc constituée de deux surfaces hélicoïdales pavées d'électrodes et faisant entre elles un angle de $2\pi/p$; l'une figure l'intrados d'une pale et, lui faisant suite, le feuillet inférieur du sillage correspondant, l'autre l'extrados et le feuillet supérieur du sillage de la pale suivante. Les deux surfaces hélicoïdales sont prolongées en direction radiale jusqu'à un rayon tel que les perturbations y soient négligeables, de petites électrodes situées sur ces surfaces et court-circuitées symétriquement assurant la continuité du potentiel; il en est de même en amont de la pale où la symétrie d'ordre p peut être cependant assurée plus simplement en matérialisant deux plans passant par l'axe et distants d'une période. Un moyeu central, un cylindre dont le rayon est grand par rapport à celui de l'hélice, et un secteur plan perpendiculaire à l'axe, ferment la cuve.

4. Les conditions aux limites établies précédemment se transposent aisément en termes électriques. En particulier, les conditions sur les dérivées normales sont remplacées par des conditions sur les intensités traversant les électrodes d'alimentation du bassin. Sur la pale : la discontinuité du potentiel et la continuité de la dérivée normale sont assurées en reliant chaque couple d'électrodes homologues d'extrados et d'intrados aux bornes du secondaire d'un transformateur dont le primaire est convenablement alimenté. Suivant la nature du problème à traiter (problème inverse dans lequel on cherche les caractéristiques géométriques des profils susceptibles de réaliser une répartition de pression imposée ou problème direct où la forme des profils est donnée *a priori*), les transformateurs sont alimentés avec des potentiomètres ou des grandes résistances.

Sur le sillage, des transformateurs assurent de même la discontinuité du potentiel; sur une même hélice géométrique ils sont alimentés par la même différence de potentiel qui assure la continuité de la pression au bord de fuite. Les conditions de souffle à l'infini aval sont plus délicates à satisfaire, mais il est apparu qu'en imposant par des injections appropriées de courant la symétrie impaire du potentiel par rapport aux hélicoïdes bissecteurs des pales, on obtient une représentation correcte des vitesses autour des pales.

5. 160 petits éléments hélicoïdaux moulés en résine additionnée de dolomie ont été nécessaires à la réalisation d'une première cuve (*figure* squelette du modèle et connexions internes des électrodes) qui permet l'étude d'hélices tripales à des régimes où l'avance par tour est comprise

entre 0,45 et 0,25. La géométrie de l'hélicoïde est caractérisée par le rapport V_∞/ω qui ici est égal à 6,6 cm/rad (ou 4,8 cm par tour), alors que le paramètre de fonctionnement de l'hélice est défini par $V_\infty/\omega R$, où R est le rayon de l'hélice qui peut donc être choisi pour obtenir un fonctionnement déterminé de l'hélice; en outre, 220 transformateurs servent à l'alimentation d'environ 3 500 électrodes.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(Centre de Calcul Analogique du Centre National de la Recherche Scientifique, avenue de la Division-Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur les ondes liquides de gravité dans un bassin tournant d'axe incliné sur la verticale.* Note (*) de M. **Bernard Saint-Guily**, présentée par M. Henri Villat.

Lorsque l'axe de rotation est incliné sur la verticale, la propagation des ondes n'est plus isotrope. Les ondes libres périodiques élémentaires sont en toute rigueur des ondes internes. Cependant, si la profondeur est relativement faible, comme dans les océans, et si la période est inférieure à la période d'obliquité, ces ondes progressives sont sensiblement des ondes de surface.

Équations d'onde. — A la surface du globe dans une région relativement petite autour de l'origine les coordonnées peuvent être définies par le trièdre local Ox, Oy, Oz orienté Est, Nord, Zénith. Les équations des petits mouvements d'un fluide parfait, incompressible, homogène, soumis à une accélération de Coriolis, à celle de la pesanteur g et à des forces de masse dérivant d'un potentiel Γ, peuvent s'écrire au premier ordre sous la forme

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} + \mu w - \lambda v = \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x\, \partial t}, \\ \dfrac{\partial v}{\partial t} + \lambda u = \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial y\, \partial t}, \\ \dfrac{\partial w}{\partial t} - \mu u = \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial z\, \partial t}, \\ \dfrac{\partial u}{\partial x} + \dfrac{\partial v}{\partial y} + \dfrac{\partial w}{\partial z} = 0, \\ \dfrac{\partial \Phi}{\partial t} + \dfrac{p}{\rho} + gz + \Gamma = 0. \end{cases}$$

Les composantes du vecteur rotation (0, $\mu = 2\,\omega \cos l$, $\lambda = 2\omega \sin l$), où l désigne la latitude et ω la vitesse angulaire de rotation de la Terre, sont supposées constantes; et la fonction Φ est définie par la dernière relation (1). Au premier ordre les conditions sur la surface libre et sur le fond sont linéaires

$$(2)\qquad \left| \frac{\partial \zeta}{\partial t} - w \right|_{z=0} = 0, \qquad \left| \frac{\partial \Phi}{\partial t} + g\zeta + \frac{p_a}{\rho} + \Gamma \right|_{z=0} = 0, \qquad w \Big|_{z=-h} = 0.$$

ζ désigne la dénivellation de la surface libre par rapport à la surface au repos $z = 0$, p_a la pression atmosphérique et h la profondeur supposée constante.

En vertu du système (1), (2), la composante verticale de la vitesse w et la fonction Φ (définie à une fonction d'espace près) obéissent au système d'équations d'ondes

$$(3)\quad \begin{cases} \left(\dfrac{\partial^2}{\partial t^2} + 4\omega^2\right) w - \left(\dfrac{\partial^2}{\partial t^2} + \lambda^2\right)\dfrac{\partial \Phi}{\partial z} - \mu\left(\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x\, \partial t} + \lambda \dfrac{\partial \Phi}{\partial y}\right) = 0, \\ \dfrac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}\right) + \left(\dfrac{\partial^2}{\partial t^2} + \lambda^2\right)\dfrac{\partial w}{\partial z} - \mu\left(\dfrac{\partial^2 w}{\partial x\, \partial t} - \lambda \dfrac{\partial w}{\partial y}\right) = 0, \end{cases}$$

qui est du premier ordre en z, et aux conditions

$$\left|\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} + gw + \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p_a}{\rho} + \Gamma\right)\right|_{z=0} = 0, \qquad w_{|z=-h} = 0, \tag{4}$$

auxquelles il faut ajouter en général des conditions initiales, des conditions sur les parois verticales existantes et des conditions de rayonnement. On voit sur les équations (3) que la propagation des ondes n'est pas isotrope; elle l'est (dans le plan xy) seulement si l'axe de rotation est vertical, c'est-à-dire si $\mu = 0$ (pôles).

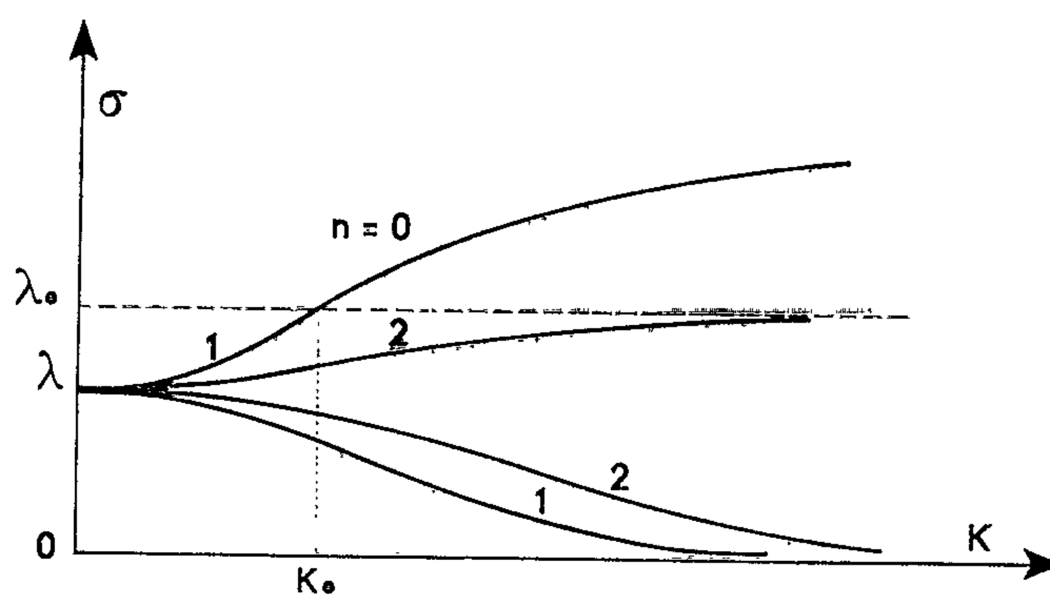


Fig. 1. — Diagramme fréquence-nombre d'onde.

Ondes libres périodiques. — Une onde libre ($p_a = \Gamma = 0$), périodique, à crêtes horizontales et se propageant dans une direction faisant un angle θ avec Ox, peut être représentée par les solutions à variables séparées

$$\left.\begin{matrix} w \\ \Phi \end{matrix}\right\} = e^{-i\sigma t + ik\left(x\cos\theta + y\sin\theta + z\frac{\lambda\mu\sin\theta}{\sigma^2-\lambda^2}\right)} \left\{\begin{matrix} \psi(z), \\ \varphi(z), \end{matrix}\right. \tag{5}$$

où $\sigma = 2\pi/T$ désigne la fréquence (T, la période) et k le nombre d'ondes. La présence de l'exponentielle en z d'exposant imaginaire dans (5) signifie que ces ondes solutions sont en toute rigueur des ondes internes ([1]). Mais dans les océans ce caractère interne est très faible; la profondeur h est, en effet, relativement petite et

$$\frac{kh\lambda\mu\sin\theta}{\sigma^2-\lambda^2} \ll 1,$$

sauf pour des périodes voisines de la période d'inertie ($T_i = 2\pi/\lambda$). Le système (3), (4) donne alors un problème aux valeurs propres pour les fonctions φ et ψ. On obtient ainsi pour ψ le système

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{d^2\psi}{dz^2} - \frac{\sigma^2 k^2(\sigma^2-\lambda_0^2)}{(\sigma^2-\lambda^2)^2}\psi = 0 \qquad (\lambda_0^2 = \lambda^2 + \mu^2\sin^2\theta), \\ &\left|\frac{d\psi}{dz} - \frac{k(gk-\sigma\mu\cos\theta)}{\sigma^2-\lambda^2}\right|_{z=0} = 0, \qquad \psi\Big|_{z=-h} = 0, \end{aligned}\right. \tag{6}$$

et les fonctions propres solutions

$$\psi = \operatorname{sh} \gamma (h + z). \tag{7}$$

Les valeurs propres γ et la loi de dispersion $\sigma(k)$ sont déterminées par les relations

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma^2 (\sigma^2 - \lambda^2)^2 - \sigma^2 k^2 (\sigma^2 - \lambda_0^2) = 0, \\ \gamma (\sigma^2 - \lambda^2) - k (gk - \sigma\mu \cos\theta) \operatorname{th} \gamma h = 0. \end{array} \right. \tag{8}$$

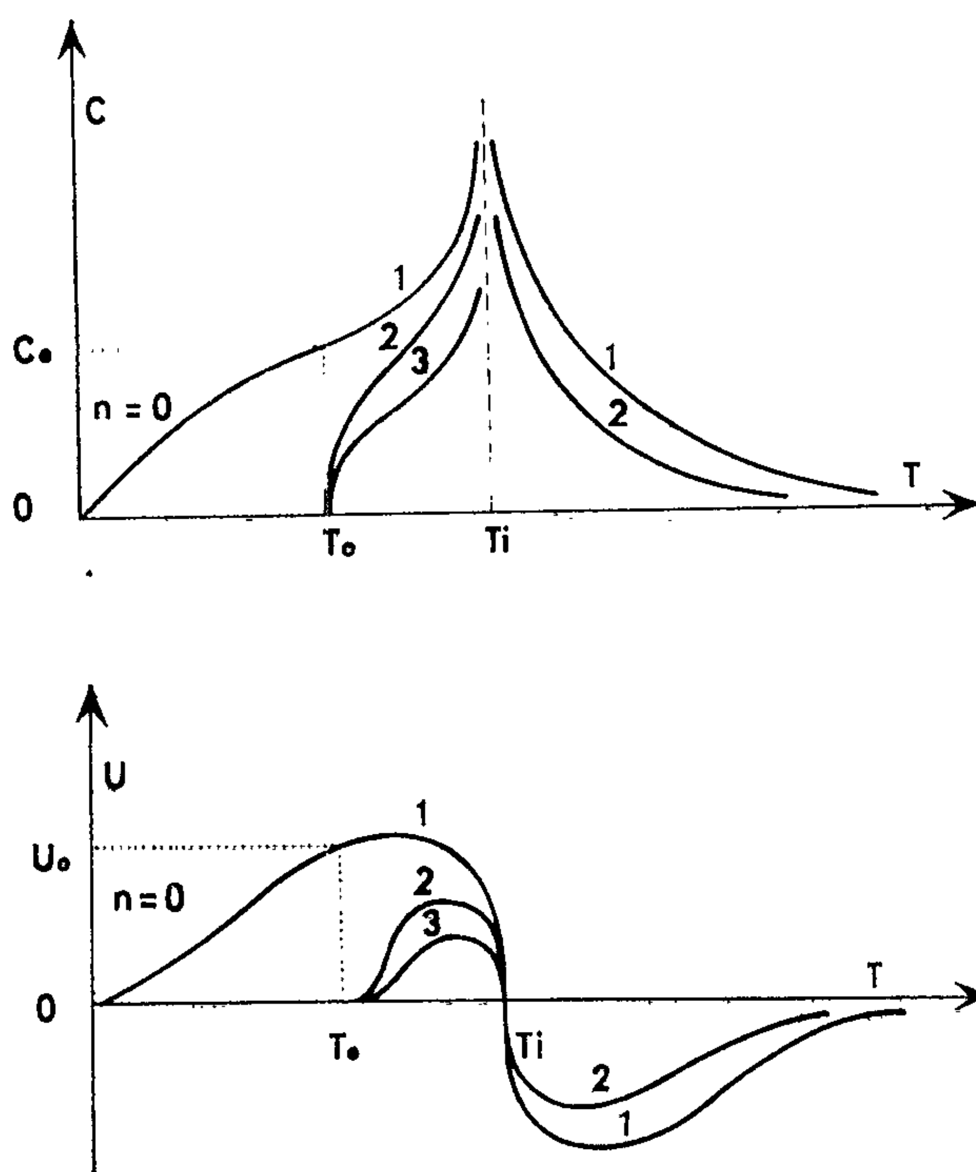


Fig. 2. — Vitesse de phase et vitesse de groupe en fonction de la période.

Celles-ci dépendent de θ et les caractéristiques des ondes varient avec la direction de propagation. En particulier, des ondes qui se propagent suivant des directions opposées ont des caractéristiques différentes (la direction Nord-Sud exceptée). En éliminant k supposé réel, les relations (8) donnent

$$\sigma^2 \left\{ \sigma^2 - \lambda_0^2 + \mu \cos\theta \, (\sigma^2 - \lambda_0^2)^{\frac{1}{2}} \operatorname{th} \gamma h \right\} - g (\sigma^2 - \lambda^2) \gamma \operatorname{th} \gamma h = 0. \tag{9}$$

Cette équation possède une racine réelle γ_0 et une suite de racines imaginaires $\gamma_n (n = 1, 2, \ldots)$. On a donc deux genres de solutions : une solution $(n = 0)$ qui représente une onde mixte et une suite de solutions $(n = 1, 2, \ldots)$ qui représentent des ondes internes. Dans les océans en dehors des périodes voisines de la période d'inertie, l'onde mixte diffère peu d'une onde de surface; c'est exactement une onde de surface quand $\mu = 0$ ou $\theta = 0, \pi$, c'est-à-dire aux pôles ou lorsque l'onde se propage vers l'Est ou vers l'Ouest.

On déduit de (8), (9) le diagramme fréquence-nombre d'onde (*fig.* 1) et les variations de la vitesse de phase $C = \sigma/k$ et de la vitesse de groupe $U = d\sigma/dk$ en fonction de la période (*fig.* 2). Les vitesses C_0 et U_0 sont données par

$$(10)\quad \begin{cases} C_0 = \dfrac{\lambda_0}{k_0}, \qquad U_0 = \dfrac{\mu^2 \sin^2\theta}{\lambda_0^2 + \lambda^2} C_0, \\ k_0 = \dfrac{\mu}{2gh} \left\{ (\lambda_0^2 h^2 \cos^2\theta + 4gh \sin^2\theta)^{\frac{1}{2}} + \lambda_0 h \cos\theta \right\}; \end{cases}$$

et la période T_0 due à l'obliquité de l'axe de rotation sur la verticale est définie par

$$(11)\quad T_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} = 2\pi(\lambda^2 + \mu^2 \sin^2\theta)^{-\frac{1}{2}},$$

avec

$$\frac{\pi}{\omega} \leqq T_0 \leqq T_i \qquad \left(\frac{\pi}{\omega} = 11 \text{ h } 58 \text{ mn}\right).$$

Ainsi en milieu homogène on a des ondes mixtes (qui sont sensiblement des ondes de surface dans les océans) si $T < T_0$, et des ondes internes si $T > T_0$. La période d'obliquité T_0 coïncide avec la période d'inertie aux pôles, ou encore pour des ondes se propageant vers l'Est ou vers l'Ouest; elle est comprise dans l'intervalle défini par le demi-jour sidéral et la période d'inertie.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) B. Saint-Guily, *La Houille Blanche*, n° 5, 1962, p. 631.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Jet libre plan, laminaire, d'un fluide incompressible, en présence d'un champ magnétique transversal.* Note (*) de M. **René Moreau**, présentée par M. Henri Villat.

Certains résultats apportés par la solution affine établie dans une Note précédente [1] sont analysés et l'hypothèse fondamentale de la couche limite est discutée.

Nous considérons ici les distributions particulières du champ magnétique transversal de la forme $B = kx^p$, pour lesquelles la vitesse sur l'axe du jet est [1] :

— Si $p \neq -2/3$:

$$u_0 = cx^{-\frac{1}{3}}\left[1 - \frac{\sigma k^2}{\rho c}\frac{x^{2p+\frac{4}{3}}}{2p+\frac{4}{3}}\right]; \tag{1}$$

— Si $p = -2/3$:

$$u_0 = cx^{-\frac{1}{3}}\left[1 - \frac{\sigma k^2}{\rho c}\operatorname{Log}_e x\right]. \tag{2}$$

En fonction de celle-ci les lois principales de l'écoulement s'expriment de manière simple :

— profil de vitesse :

$$\frac{u}{u_0} = 1 - \operatorname{th}^2\zeta, \qquad \text{avec} \quad \zeta = \frac{y}{l(x)}; \tag{3}$$

— largeur efficace :

$$l = \sqrt{\frac{6\nu x}{u_0}}; \tag{4}$$

— débit entraîné :

$$Q = \int_0^\infty u\,dy = \sqrt{6\nu u_0 x}; \tag{5}$$

— quantité de mouvement :

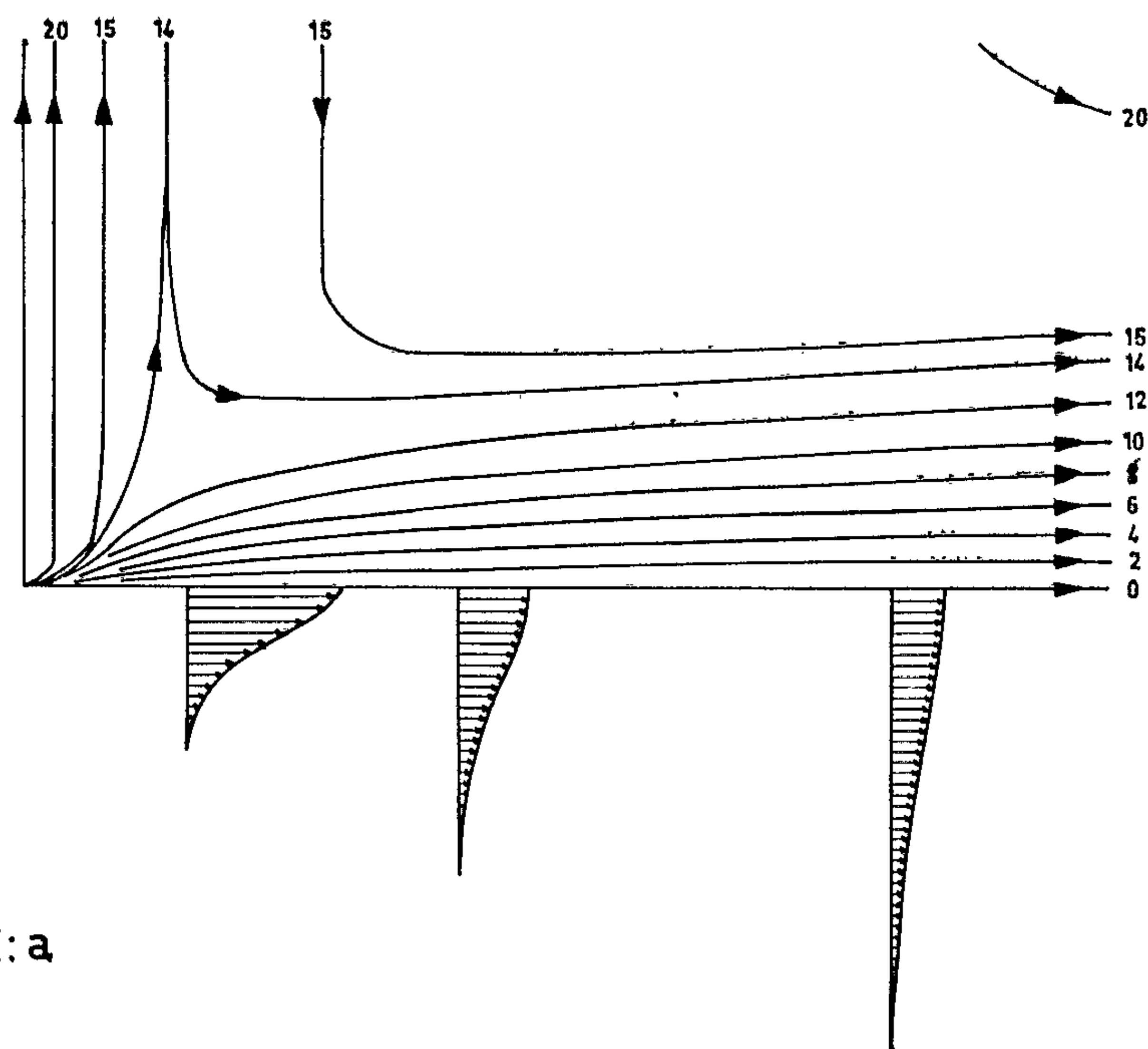
$$\mathcal{J} = \int_0^\infty \rho u^2\,dy = \frac{2}{3}\rho u_0\sqrt{6\nu u_0 x}; \tag{6}$$

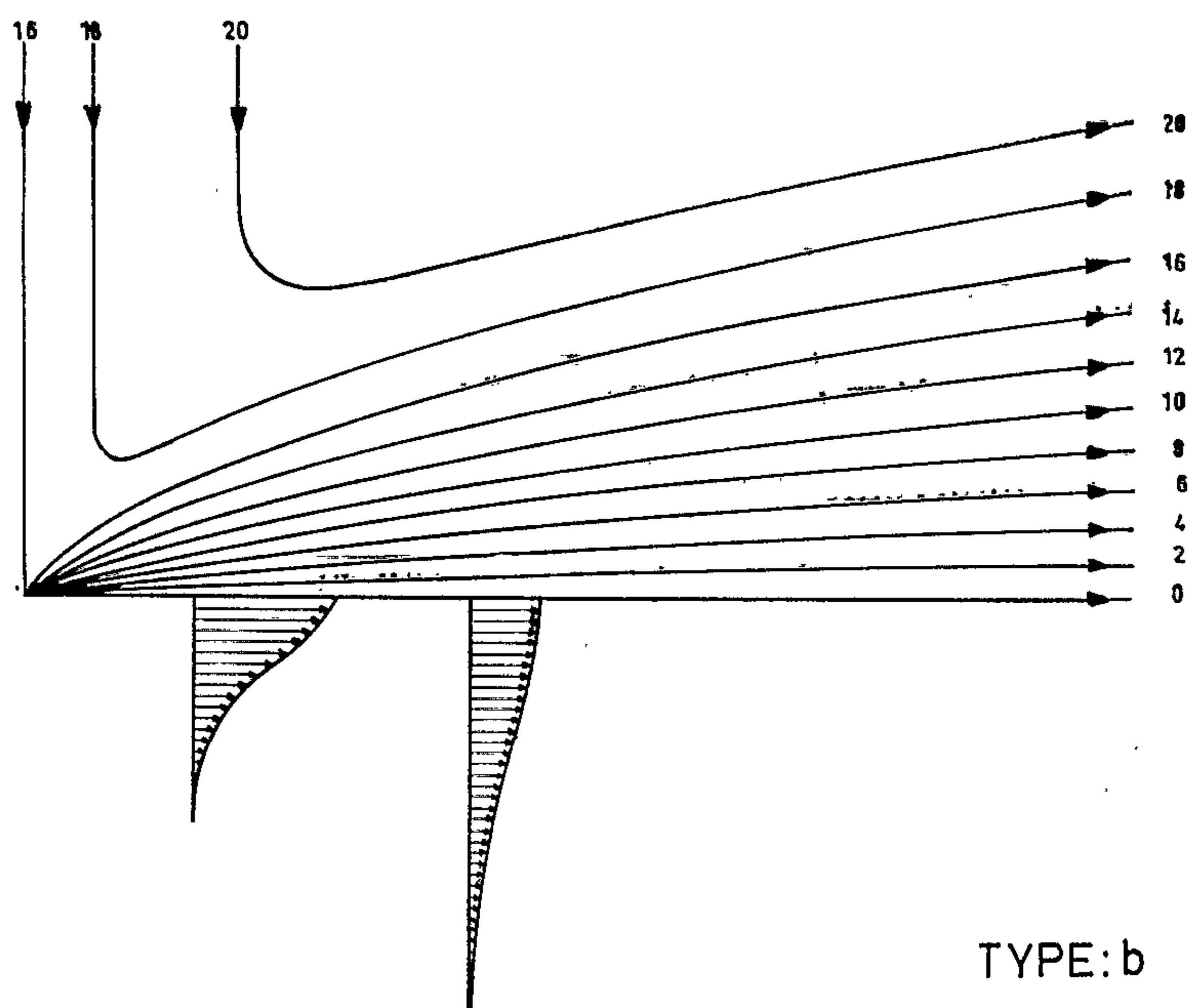
— lignes de courant :

$$\zeta = \operatorname{arg\,th}\frac{\psi}{\sqrt{6\nu u_0 x}}. \tag{7}$$

Il est clair que l'écoulement n'est défini que dans les régions où $u_0 x \geqq 0$. Cette condition est toujours satisfaite en fluides non conducteurs où $u_0 = cx^{-1/3}$, mais ici pour les valeurs $p \geqq -2/3$, une section d'arrêt apparaît où le jet est complètement stoppé et les lignes de courant détournées dans la direction du champ magnétique appliqué. Quatre types d'écoulements peuvent être distingués selon la loi du champ magnétique appliqué, ou selon la valeur de p.

Type a : p < — 1. — L'action électromagnétique très forte dès l'origine, décroît plus rapidement que l'action de la viscosité. Un débit infiniment grand doit être injecté, dont une partie est aussitôt détournée



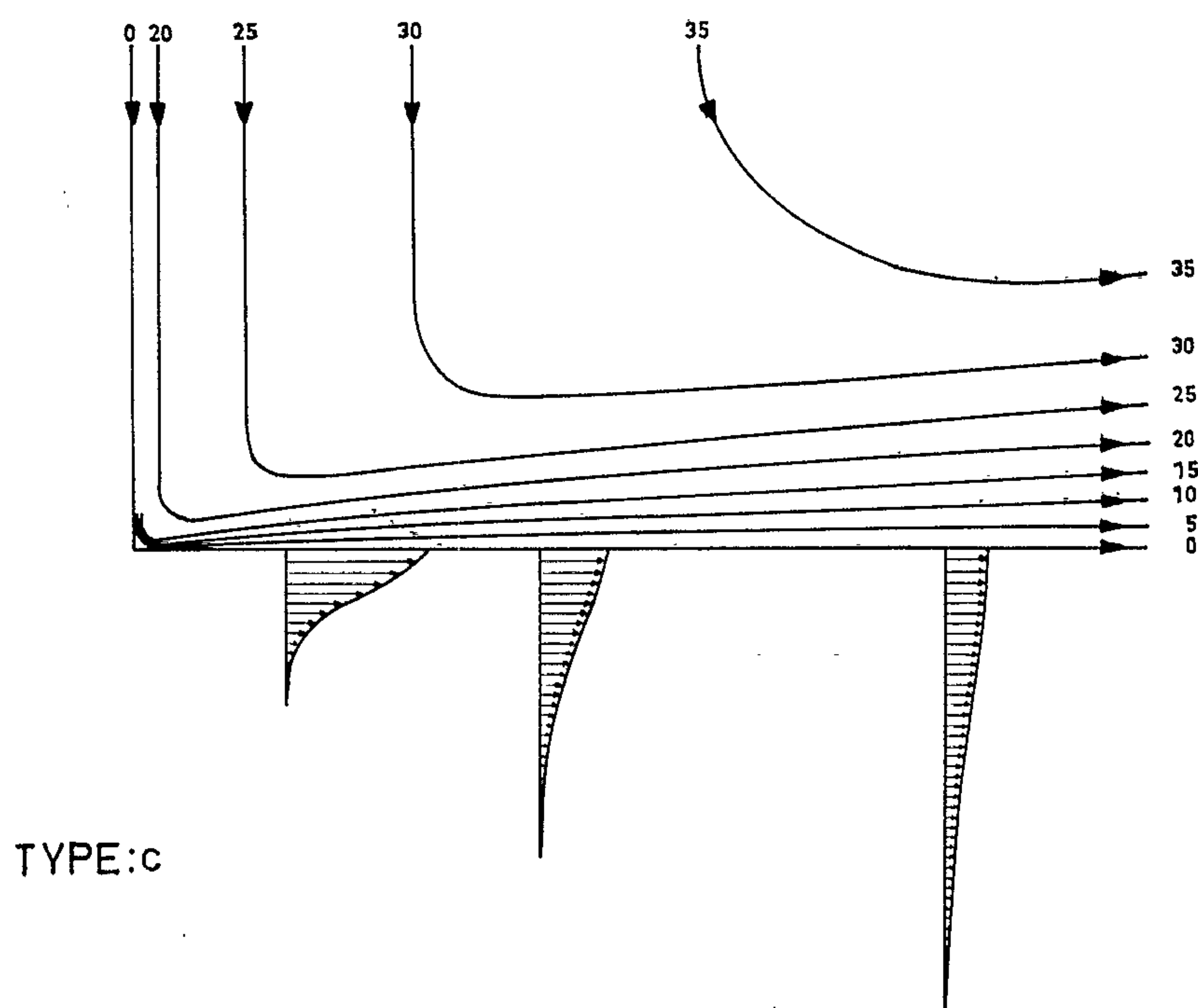


dans la direction du champ appliqué, tandis que le cœur central peut entraîner le fluide extérieur dans la direction du jet lorsque la viscosité devient prépondérante. Exemple ci-dessus : $p = -3/2$.

Type b : $p = -1$. — Un débit fini est injecté, autour duquel la viscosité peut entraîner le fluide extérieur dès l'origine. L'action électromagnétique rend l'élargissement du jet rapide près de la fente.

Type c : $-1 < p < -2/3$. — Un flux de quantité de mouvement infini est injecté par la fente mais le fluide extérieur entraîné par viscosité constitue la seule source de débit. Exemple ci-dessus : $p = -5/6$.

Type d : $p \geqq -2/3$. — Près de l'origine l'action de la viscosité domine et l'écoulement a l'aspect habituel du jet en fluides non conducteurs. Mais l'action électromagnétique croît plus vite, élargit le jet de plus en



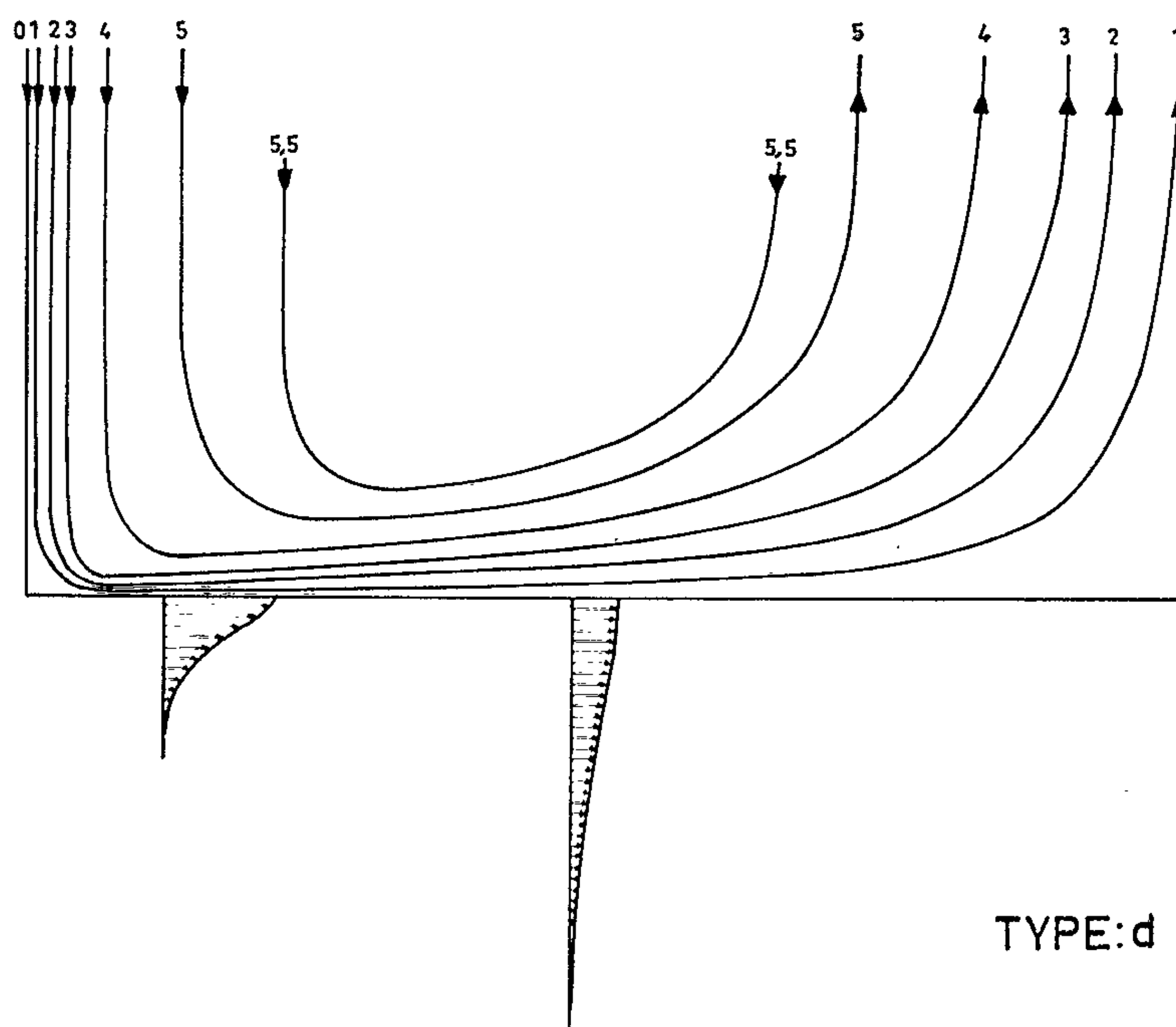
plus, et va jusqu'à le détourner complètement dans la direction des lignes de force du champ magnétique. Le débit entraîné dans la direction du jet passe ainsi par un maximum et s'annule dans la section d'arrêt. Exemple ci-dessus : $p = 0$.

La solution donnée par Jungclaus [2] pour $p < -2/3$, correspond, dans la famille plus générale étudiée ci-dessus, à la valeur particulière $c = 0$; celle-ci implique que tous les paramètres de l'écoulement sont essentiellement liés au champ magnétique, et s'annulent avec celui-ci. Notre solution avec $c \neq 0$ se ramène toujours à celle du jet libre en fluides non conducteurs [3] si le champ magnétique est annulé.

Il est à remarquer que l'approximation de la couche limite, hypothèse fondamentale de cette étude, est en défaut, d'une part dans la section origine, que le fluide soit conducteur ou non, d'autre part dans la section d'arrêt lorsque celle-ci existe ($p \geqq -2/3$). Cela n'est pas inquiétant à

l'origine car cette solution ne pourrait représenter un jet réel qu'à partir d'une certaine distance à l'aval de son cône potentiel. Il n'en va pas de même au voisinage de la section d'arrêt. On peut, en effet, penser que par l'intermédiaire du terme $\nu\,(\partial^2 u/\partial x^2)$, négligé dans cette étude, la viscosité empêche l'arrêt total du jet à distance finie. Une limite de validité de notre solution peut alors être évaluée en cherchant dans quelle section devient non négligeable le rapport

$$\frac{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_{y=0}}{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)_{y=0}} = -\frac{3\nu u_0'' x}{u_0^2}. \qquad (8)$$



Ainsi dans le cas d'un champ magnétique uniforme on constate que, lorsque cette limite est atteinte, le flux de quantité de mouvement n'est plus qu'une faible fraction (de l'ordre de 5 %) de celui injecté, alors que le débit dans la direction du jet est encore appréciable (de l'ordre de 30 % du débit maximal). Le profil de vitesse est alors très large et très plat.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) R. MOREAU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2294.

(2) G. JUNGCLAUS, *Rev. Mod. Phys.*, 32 1960, p. 823-827.

(3) H. SCHLICHTING, *Boundary layer Theory*, 1955, p. 143-146.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Variations et équations aux conditions initiales pour le problème de Cauchy (cas extérieur).* Note (*) de M. **Marcel Bray**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Rappel préliminaire. — L'étude du problème de Cauchy conduit à des conditions de possibilité qui ont été écrites par G. Darmois [1] et, d'une manière plus générale, par M. André Lichnerowicz [2] (cas extérieur).

Nous les écrirons sous la forme de G. Darmois (reprise par J. L. Synge).

Considérons l'élément

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta - dt^2 \qquad (t \equiv x^4;\ i, j = 1, \ldots, 4;\ \alpha, \beta = 1, \ldots, 3),$$
$$g_{\alpha 4} = 0, \qquad g_{44} = -1.$$

En faisant apparaître dans les Γ^k_{ij} la contribution propre à $g_{\mu\nu}$ nous pouvons écrire le tenseur d'Einstein $G_{ij} = R_{ij} - (1/2)\, g_{ij} R$ sous la forme

$$G_{\alpha 4} = \frac{1}{2}[A_{,\alpha} - D^\sigma (g_{\alpha\sigma,4})], \qquad G_{44} = \frac{1}{2}\left[\bar{R} + \frac{B}{4} - \frac{A^2}{4}\right];$$
$$A = g^{\mu\nu} g_{\mu\nu,4}, \qquad B = g^{\alpha\beta} g^{\rho\sigma} g_{\alpha\rho,4} g_{\beta\sigma,4},$$

$D^\sigma = g^{\sigma\rho} D_\rho$; D_ρ, opérateur de dérivation covariante dans la métrique $g_{\mu\nu}$; $\bar{R}$, courbure scalaire de la variété définie par $g_{\mu\nu}$.

Tenseur de courbure :

$$R^i{}_{jkm} = \partial_k (\Gamma^i{}_{jm}) - \partial_m (\Gamma^i{}_{jk}) + \Gamma^r{}_{jm} \Gamma^i{}_{rk} - \Gamma^r{}_{jk} \Gamma^i{}_{rm}.$$

Tenseur de Ricci :

$$R_{ij} = R^r{}_{ijr}.$$

En posant $[g_{\mu\nu,4}]_{x^4=0} = \psi_{\alpha\beta}$, les équations que les données initiales doivent vérifier sur l'hypersurface $x^4 = 0$ s'écrivent pour le cas extérieur :

$$[G_{4i}]_{x^4=0}, \qquad \text{soit} \quad \nabla_\beta (\psi_\alpha{}^\beta) = \nabla_\alpha (\psi^\beta_\beta);$$
$$(\psi^\beta_\beta)^2 - \psi^\alpha_\beta \psi_\alpha{}^\beta = 4\bar{R} \qquad \text{sur} \quad x^4 = 0.$$

Indices élevés à l'aide de $g^{\mu\nu}$.

Ou

$$\text{(S)} \qquad \boxed{\nabla_\beta (\psi_\alpha{}^\beta) = \partial_\alpha \psi; \qquad \psi^2 - \psi_{\alpha\beta} \psi^{\alpha\beta} = 4\bar{R}}, \qquad \text{avec} \quad \psi = \psi^\alpha_\alpha.$$

Toute solution de (S) est un ensemble de deux tenseurs $g_{\alpha\beta}$, $\psi_{\alpha\beta}$ satisfaisant à (S).

Nous étudierons les deux problèmes suivants :

1. Soit g, ψ une solution de (S). Sans changer g, quelles variations peut subir ψ de manière que g, $\tilde{\psi}$ demeure solution de (S) ?

Désignons par $g_{\alpha\beta}$, $\tilde{\psi}_{\alpha\beta} = \psi_{\alpha\beta} + \delta\psi_{\alpha\beta}$ une autre solution.

En posant $\delta\psi_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta}$; $\omega = \omega_{\alpha}^{\alpha}$ nous aurons

$$\partial_{\beta}(\omega_{\alpha}{}^{\beta}) + \omega_{\alpha}{}^{\rho}\Gamma_{\rho}{}^{\beta}{}_{\beta} - \omega_{\rho}{}^{\beta}\Gamma_{\alpha}{}^{\rho}{}_{\beta} = \partial_{\alpha}\omega; \qquad \omega^2 + 2\omega\psi - 2\omega_{\alpha\beta}\psi^{\alpha\beta} - \omega_{\alpha\beta}\omega^{\alpha\beta} = 0.$$

Système qu'on peut écrire aussi

$$\nabla_{\beta}(\Omega_{\alpha}{}^{\beta}) = 0; \qquad \Omega_{\alpha\beta}\left[\frac{\Omega}{2}g^{\alpha\beta} - \Omega^{\alpha\beta} - 2\psi^{\alpha\beta}\right] = 0. \qquad \Omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta} - g_{\alpha\beta}\omega.$$

Dans le cas d'une variation infinitésimale $\omega_{\alpha\beta}$ nous aurons donc

$$\boxed{\nabla_{\beta}(\Omega_{\alpha}{}^{\beta}) = 0, \qquad \psi^{\alpha\beta}\Omega_{\alpha\beta} = 0;}$$

$\Omega_{\alpha\beta}$ sera un tenseur conservatif orthogonal à $\psi_{\alpha\beta}$.

2. g, ψ étant une solution de (S) et ψ restant inchangé, quelles variations peut subir g de manière que $\tilde{g}$, ψ demeure solution de (S) ?

Soit

$$\tilde{g}_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} + \delta g_{\alpha\beta}; \qquad \delta g_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta}.$$

On a

$$\delta(\psi_{\alpha}{}^{\beta}) = \delta(g^{\beta\rho})\psi_{\alpha\rho} = -h^{\beta\rho}\psi_{\alpha\rho}, \qquad \text{avec} \quad h^{\beta\rho} = g^{\beta\varepsilon}g^{\rho\eta}h_{\varepsilon\eta}$$

et

$$\delta(\Gamma_{\alpha\beta}^{\gamma}) = \frac{1}{2}(\nabla_{\alpha}h_{\beta}^{\gamma} + \nabla_{\beta}h_{\alpha}^{\gamma} - \nabla^{\gamma}h_{\alpha\beta}).$$

En prenant la variation des deux membres de

$$\partial_{\beta}(\psi_{\alpha}{}^{\beta}) + \psi_{\alpha}{}^{\rho}\Gamma_{\rho}{}^{\beta}{}_{\beta} - \psi_{\rho}{}^{\beta}\Gamma_{\alpha\beta}^{\rho} = \partial_{\alpha}\psi,$$

on obtient

$$-\psi_{\alpha\rho}k^{\rho}(h) + h^{\rho\beta}A_{\alpha\rho\beta} + B_{\alpha} = 0, \qquad \text{avec} \quad k_{\rho}(h) = \nabla_{\beta}(h_{\rho}^{\beta}) - \frac{1}{2}\nabla_{\rho}(h),$$

$$A_{\alpha\rho\sigma} = [\nabla_{\alpha}(\psi_{\rho\sigma}) - \nabla_{\rho}(\psi_{\alpha\sigma})], \qquad B_{\alpha} = \frac{1}{2}\psi^{\rho\sigma}\nabla_{\alpha}(\psi_{\rho\sigma}).$$

La variation de la seconde équation nous donne

$$-\psi h^{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta} + \psi_{\alpha\beta}h^{\alpha\rho}g^{\beta\sigma}\psi_{\rho\sigma} = 2\delta\overline{R}; \qquad \delta\overline{R} = -h^{\alpha\beta}\overline{R}_{\alpha\beta} + g^{\alpha\beta}\delta\overline{R}_{\alpha\beta}.$$

Or [3]

$$2\delta\overline{R}_{\alpha\beta} = -\Delta h_{\alpha\beta} - (\varpi k)_{\alpha\beta}; \qquad (\varpi k)_{\alpha\beta} = \nabla_{\alpha}k_{\beta} + \nabla_{\beta}k_{\alpha};$$

$$g^{\alpha\beta}\delta\overline{R}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2}\Delta(h) - \nabla_{\alpha}(k^{\alpha}),$$

d'où

$$-\psi h^{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta} + \psi_{\alpha\rho}g^{\rho\sigma}\psi_{\sigma\beta}h^{\alpha\beta} = -2h^{\alpha\beta}\overline{R}_{\alpha\beta} - \Delta(h) - 2\nabla_{\alpha}(k^{\alpha}),$$

$$h^{\alpha\beta}\{(\psi\overset{-1}{g}\psi)_{\alpha\beta} - \psi\psi_{\alpha\beta} + 2\overline{R}_{\alpha\beta}\} + \Delta(h) + 2\nabla_{\alpha}(k^{\alpha}) = 0.$$

Mais nous avons

$$\nabla_\alpha (k^\alpha) = \nabla_\alpha \nabla_\beta (h^{\alpha\beta}) - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \nabla_\rho \nabla^\rho (h^{\alpha\beta}).$$

Par conséquent,

$$\Delta h + 2\nabla_\alpha (k^\alpha) = 2\Delta (h) + 2\nabla_\alpha \nabla_\beta (h^{\alpha\beta}).$$

Nous parvenons ainsi à la formule finale

$$\boxed{(g_{\alpha\beta}\Delta + \nabla_\alpha \nabla_\beta + \Lambda_{\alpha\beta})\, h^{\alpha\beta} = 0.}$$

On a posé

$$(\psi \overset{-1}{g} \psi)_{\alpha\beta} - \psi\psi_{\alpha\beta} + 2\overline{R}_{\alpha\beta} = 2\Lambda_{\alpha\beta},$$

Δ étant le laplacien qui opère sur les tenseurs symétriques d'ordre 2.

Nous traiterons deux exemples simples du problème 1 :

a. Posons

$$\delta\psi_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \Phi, \quad \Phi \text{ scalaire.}$$

L'équation $\nabla_\beta (\Omega_\alpha{}^\beta) = 0$ nous donne

$$(\nabla_\alpha \nabla_\beta - \nabla_\beta \nabla_\alpha) \nabla^\beta \Phi = 0.$$

Soit, en vertu de la formule : $2\nabla_{[\alpha} \nabla_{\beta]} \chi^\beta = R_{\alpha\rho} \chi^\rho$,

$$R_{\alpha\beta} \nabla^\beta \Phi = 0;$$

grad Φ doit donc être vecteur propre de $R_{\alpha\beta}$ correspondant à une valeur propre nulle.

En écrivant maintenant que $\psi_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha \nabla_\beta \Phi$ satisfait l'équation

$$\psi^2 - \psi_{\alpha\beta}\psi^{\alpha\beta} = 4\overline{R} \quad (\text{« variation finie »}),$$

nous obtenons

$$(\Delta\Phi)^2 - 2\psi\,\Delta\Phi - 2\psi^{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \Phi - (\nabla_\alpha \nabla_\beta \Phi)(\nabla^\alpha \nabla^\beta \Phi) = 0.$$

Soit

$$(-g^{\alpha\beta}\,\Delta\Phi - \nabla^\alpha \nabla^\beta \Phi, + 2g^{\alpha\beta}\psi - 2\psi^{\alpha\beta}) \nabla_\alpha \nabla_\beta \Phi = 0,$$

équation qu'on peut écrire

$$(g^{\alpha\beta}\,\Delta\Phi + \nabla^\alpha \nabla^\beta \Phi)(\nabla_\alpha \nabla_\beta \Phi + 2\psi_{\alpha\beta}) = 0.$$

$g^{\alpha\beta}\,\Delta\Phi + \nabla^\alpha \nabla^\beta \Phi = 0$ conduit à

$$\Delta\Phi = 0, \quad \text{d'où} \quad \nabla^\alpha \nabla^\beta \Phi = 0$$

(solution à rejeter). Il reste

$$\nabla_\alpha \nabla_\beta \Phi + 2\psi_{\alpha\beta} = 0.$$

La technique variationnelle ordinaire nous donnerait

$$\psi^{\alpha\beta}\Omega_{\alpha\beta} = 0, \quad \text{soit} \quad \psi\,\Delta\Phi + \psi^{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \Phi = 0.$$

b. Posons $\delta\psi_{\alpha\beta} = U_\alpha U_\beta$. Cette hypothèse conduit aux relations

$$U^\beta \{ \nabla_\beta(U_\alpha) - 2\nabla_\alpha(U_\beta) \} + U_\alpha \nabla_\beta(U^\beta) = 0; \qquad \psi = \psi^{\alpha\beta} U_\alpha U_\beta / U_\rho U^\rho.$$

Si $\vec{U}$ est unitaire, ses trajectoires sont des géodésiques; il doit en outre vérifier

$$(\psi^{\alpha\beta} - g^{\alpha\beta}\psi) U_\alpha U_\beta = 0.$$

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) G. DARMOIS, *Les équations de la gravitation einsteinienne*, M. S. M., 1927, chap. II, § 5.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Problèmes globaux en Mécanique relativiste*, A. S. I., 1939, chap. II, § 7, éq. (7-3′), (7-4′).

(3) A. LICHNEROWICZ, *Propagateurs et commutateurs en Relativité générale*, p. 43, form. (19-5).

(93, *rue de Robbé, Guise, Aisne.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur certaines relations thermodynamiques en théorie du champ.* Note (*) de M. **Ju. P. Rybakov**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre, pour les états stationnaires en théorie non linéaire du champ scalaire et pour le cas limite du champ linéaire que le problème de la stabilité ou de l'instabilité peut être traité thermodynamiquement. La fonctionnelle de Liapounov est identifiée pour cela à l'énergie libre du système.

Dans son travail *Sur la signification physique du principe de moindre action*, Helmoltz découvrit une propriété remarquable des systèmes dynamiques de Lagrange. Il montra que si le système mécanique possède des coordonnées cycliques, et si l'on élimine les vitesses cycliques correspondantes à l'aide des intégrales du mouvement, les équations du mouvement prennent un aspect qui est insolite pour la mécanique mais qui est caractéristique d'autres branches de la physique. En particulier, si l'on a une coordonnée cyclique, les relations de la thermodynamique sont valables pour le système, la vitesse cyclique $\dot{q}$ jouant le rôle de la température et le moment $\partial L/\partial \dot{q}$ correspondant, le rôle de l'entropie.

Il est intéressant de rapprocher de ces résultats les travaux récents de M. Louis de Broglie et de ses collaborateurs sur la thermodynamique de la particule « isolée » [(1), (2), (3)], qui utilisent l'analogie entre la mécanique des mouvements périodiques et la thermodynamique, et supposent l'existence d'un thermostat caché. Une telle manière de traiter le problème des particules fondamentales est d'autant plus séduisante qu'elle n'est pas liée à un modèle concret mais reflète les propriétés générales du phénomène.

Le but de cette Note est de trouver certaines relations thermodynamiques dans une théorie du champ non linéaire où l'on assimile les particules fondamentales à des solutions du genre particule. La possibilité d'utiliser la thermodynamique est liée à l'existence d'une coordonnée cyclique, qui est la phase Φ du champ. En effet, la fréquence $\omega = \dot{\Phi}$ devra jouer dans ce cas le rôle de la température et la charge $Q = \partial L/\partial \dot{\Phi}$ (où L est le lagrangien) celui de l'entropie.

Comme exemple concret, examinons le champ scalaire non linéaire défini par la densité lagrangienne

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\{\dot{\psi}\dot{\psi}^* - \nabla\psi\nabla\psi^* - m^2\psi\psi^* + m^2 F(\psi\psi^*)\}, \tag{1}$$

où

$$F(v) = \frac{\lambda}{2}v, \qquad \lambda > 0.$$

On montre dans (4) que si $\omega < m$, il existe dans ce champ des états stationnaires $\psi_0 = U(r)\, e^{-i\omega t}$ du genre particule. Ces états diffèrent les uns des autres par le nombre de nœuds de la fonction radiale U (r). L'étude

de la stabilité de ces états ([5]) a montré que les seuls états stables sont ceux au voisinage desquels la *fonctionnelle* de Liapounov $V = \mathcal{E} - \omega Q$ est définie positive. On désigne par $\mathcal{E}$ et Q l'énergie et la charge définies par les expressions ([4])

$$\mathcal{E}(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda m^2}\left[\frac{\omega^2}{\sqrt{m^2-\omega^2}}\,I_1 + \frac{\sqrt{m^2-\omega^2}}{4}\,I_2\right];$$

$$Q(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda m^2}\,\frac{\omega}{\sqrt{m^2-\omega^2}}\,I_1;$$

avec

$$I_1 = \int_0^\infty \eta^2\,d\rho, \qquad I_2 = \int_0^\infty \frac{\eta^4}{\rho^2}\,d\rho, \qquad \eta = \sqrt{\lambda}\,m r\,U(r), \qquad \rho = r\sqrt{m^2-\omega^2}.$$

Si l'on tient compte des remarques de M. Lochak ([3]) sur la correspondance entre la stabilité thermodynamique et mécanique, il sera naturel de considérer la fonctionnelle de Liapounov comme l'un des potentiels thermodynamiques, en l'espèce l'énergie libre. Pour se convaincre que V joue le rôle de l'énergie libre, il suffit d'écrire l'équation de Gibbs-Helmoltz qui a ici la forme suivante :

$$(2) \qquad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \omega} = \omega\,\frac{\partial Q}{\partial \omega}.$$

En substituant dans (2) l'expression de $\mathcal{E}$ et Q, on trouve la relation

$$(3) \qquad I_2 = 4 I_1,$$

qui n'est autre que la condition d'équilibre. En effet, comme les états sont stationnaires, on a l'égalité

$$\frac{\partial T_{n,m}}{\partial x_m} = 0 \qquad (m, n = 1, 2, 3),$$

ou

$$-\int x_k\,\frac{\partial T_{n,m}}{\partial x_m}\,d\tau = \int T_{k,n}\,d\tau = 0.$$

En utilisant cette relation et l'équation pour η, on peut facilement obtenir la condition (3) qui résulte ainsi du théorème du viriel et exprime la condition d'équilibre dans le champ.

Si V est l'énergie libre du système, l'état sera thermodynamiquement stable à la condition qu'il rende V minimale. Mais une condition nécessaire pour que V soit minimale est que l'amplitude U (r) du champ n'ait pas de zéros ([5]), c'est pourquoi les seules solutions du genre particule à pouvoir être thermodynamiquement stables seront celles privées de nœuds, avec $U(r) \neq 0$.

On étudierait de même un champ scalaire linéaire (celui d'une particule sans spin dans un champ dérivant d'un potentiel), car ce cas découle de celui étudié si l'on remplace le terme non linéaire par un potentiel extérieur.

Le cas de l'équation de Schrödinger est beaucoup plus intéressant. On possède alors, comme on sait, une norme conservative $\int \xi^* \xi\,d\tau$ (où ξ

est la perturbation de la fonction d'onde). C'est pourquoi toutes les solutions stationnaires sont mécaniquement stables ([6]). Mais si l'on examine la fonctionnelle énergie libre

$$V = \int \psi^*(\mathfrak{H} - \omega)\psi \, d\tau,$$

on s'aperçoit qu'elle n'a de minimum que pour les états décrits par une fonction ψ sans zéros (par exemple l'état normal de l'atome d'hydrogène). Il n'y a donc plus correspondance entre la stabilité thermodynamique et la stabilité mécanique.

On peut résoudre cette contradiction en tenant compte de ce que la fonction ψ ne donne pas une véritable description du mouvement de la particule et que le plus probable est que la stabilité du champ ne signifie pas encore que le mouvement réel est stable. Il est possible que l'équation de Schrödinger n'exprime que la condition nécessaire de la stabilité du mouvement réel, c'est-à-dire qu'elle exprime que le mouvement donné est possible ([7]).

Tous les exemples cités montrent que l'examen thermodynamique de la stabilité est plus général et peut être plus profond que l'étude mécanique. En effet, la fonctionnelle énergie libre permet de trouver du premier coup *tous* les états stables ou instables, tandis que l'étude mécanique exige qu'on prouve la stabilité ou l'instabilité de chaque état séparément, c'est-à-dire qu'on cherche les fonctionnelles correspondantes de Liapounov ou de Tchétaïev.

Il sera intéressant par la suite d'étudier le champ spinoriel. On se trouve cependant devant une difficulté qui consiste en ce que, dans ce cas, toutes les fonctionnelles conservatives contenant des dérivées sont à signes alternés, ce qui obligera de modifier la méthode.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) L. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1078.

(2) J. ANDRADE E SILVA et G. LOCHAK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4260.

(3) G. LOCHAK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4436.

(4) V. B. GLASKO, PH. LERUSTE, J. P. TERLETSKY et S. F. CHOUCHOURINE, *Journal de Physique expérimentale et théorique*, 35, 1958, p. 452 (en russe).

(5) JU. P. RYBAKOV, *Le Messager de l'Université de Moscou*, Série III, n° 4, 1962, p. 24 (en russe).

(6) V. I. ZOUBOV, *Les méthodes de A. M. Liapounov et leurs applications*, chap. 5 (Éditions de l'Université de Léningrad, 1957) (en russe).

(7) N. G. TCHÉTAÏEV, *Travaux sur la Mécanique analytique*, éditions de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., 1962, p. 245-268.

(*Faculté de Physique de l'Université d'État de Moscou.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Détermination analogique de la matrice impédance linéique d'un système de conducteurs cylindriques.* Note (*) de MM. **René Husson**, **Edmond Gudefin** et **Alfred Frühling**, transmise par M. Louis Néel.

On déduit d'une analogie déjà décrite la détermination de l'impédance linéique partielle d'un système de conducteurs cylindriques à partir de laquelle on passe à l'admittance totale comme on l'a montré dans une Note précédente.

Les équations fondamentales de distribution du courant dans un système cylindrique pour le régime sinusoïdal de pulsation ω, sont

(1) $$\Delta\bar{\varphi} + \mu\bar{i} = 0, \qquad \text{soit} \quad \rho\bar{i} = \bar{e} - j\omega\bar{\varphi},$$

ou φ, i et e sont les amplitudes complexes du flux linéique, de la densité de courant et du champ suivant l'axe Oz. Elles permettent de définir la matrice impédance de l'ensemble des conducteurs (C_l), (C_m) parcourus par les courants $\bar{I}_l = \int_{(S_l)} \bar{i}\, dS$, suivant [1]

$$\bar{Z}_{ll} = \frac{1}{\bar{I}_l^2}\int_{(S_l)} (\rho\bar{i}_l + j\omega\bar{\varphi}_{ll})\,\bar{i}_l^*\, dS,$$

$$\bar{Z}_{lm} = \frac{1}{\bar{I}_l^*\bar{I}_m}\int_{(S_l)} j\omega\varphi_{ml}\,\bar{i}_l^*\, dS.$$

Dans le cas où la section droite (S_l) des conducteurs est de forme quelconque, la détermination de ces impédances est extrêmement ardue.

Mais nous avons vu dans une Note précédente [2] que la distribution de la fonction flux peut être reproduite analogiquement par la distribution du potentiel v dans une armature (C_r), d'épaisseur h, de résistivité ρ' d'un condensateur plan dont l'autre armature (C_c) très conductrice, est au potentiel V. Si $\bar{J}$ est le courant de déplacement dans le diélectrique d'épaisseur d et de permittivité ε, cette distribution est en effet définie en régime sinusoïdal de pulsation Ω par

(2) $$\Delta\bar{v} + \frac{\rho'}{h}\bar{J} = 0, \qquad \bar{J} = j\Omega\frac{\varepsilon}{d}\bar{V} - j\Omega\frac{\varepsilon}{d}\bar{v}.$$

Ces équations, analogues à celles du système (1), font correspondre

(3) $$\bar{v} \text{ à } \bar{\varphi}, \quad \mu\bar{i} \text{ à } \frac{\rho'}{h}\bar{J}, \quad \frac{\rho\bar{i}}{\omega} \text{ à } \frac{d\bar{J}}{\Omega\varepsilon} \quad \text{et} \quad \frac{\bar{e}}{j\omega} \text{ à } \bar{V},$$

ce qui impose

(4) $$\omega\frac{\mu}{\rho} = \Omega\frac{\rho'}{h}\frac{\varepsilon}{d}.$$

Par ailleurs, nous avons défini l'impédance partielle des conducteurs qui constituent le système objet vis-à-vis de la ligne $\varphi = \varphi_0$ qui sépare

le système en deux sous-systèmes (I) et (II) sans couper aucun conducteur, par

$$|\bar{e} - j\omega\bar{\varphi}_0|_{\text{I}} = |\bar{Z}_{\text{I}}|.|\bar{I}_{\text{I}}|,$$

où l'intégrale $\bar{i} = \iint \bar{I}\, dS$ est étendue sur la section droite de chaque conducteur de (I), et de même pour (II) :

$$|\bar{e} - j\omega\bar{\varphi}_0|_{\text{II}} = |\bar{Z}_{\text{II}}|.|\bar{I}_{\text{II}}|.$$

Si alors, dans le système analogique image constitué par le condensateur précédent, $v = v_0$ est l'équipotentielle relative à $\varphi = \varphi_0$, à l'impédance partielle objet

$$|\bar{Z}_{\text{I}}| = \frac{|\bar{e} - j\omega\varphi_0|_{\text{I}}}{|\bar{I}_{\text{I}}|}$$

correspond d'après le parallélisme (3) la grandeur image

$$\frac{|j\omega(\bar{V} - \bar{v}_0)|}{\left|\frac{\omega}{\Omega}\frac{d}{\varepsilon\rho}\iint \mathrm{J}\, ds\right|},$$

où $\iint \bar{J}\, dS$ est le courant relatif à chaque image qui représente le conducteur objet correspondant.

Mais

$$|Z'| = \frac{|\bar{V} - \bar{v}_0|}{\left|\iint \mathrm{J}\, dS\right|}$$

est l'impédance directement mesurable du système image.

On en déduit

$$|Z_{\text{I}}| = j\Omega\frac{\varepsilon\rho}{d}|Z'|$$

pour l'impédance partielle du système objet.

De l'impédance partielle des systèmes (I) et (II), on passe alors à l'impédance globale en disposant ces systèmes en parallèle ([2]), à moins d'utiliser cette grandeur directement.

C'est en particulier ce qui se passe lorsque, pour un conducteur de révolution, on choisit pour ligne $\varphi = \varphi_0$ la tangente à la section droite du conducteur pour définir l'impédance interne, ou lorsque, dans une machine à entrefer très étroit limité par du fer très perméable, la ligne $\varphi = \varphi_0$ coïncide avec l'entrefer de telle sorte que les impédances partielles sont alors les impédances de fuites partielles du rotor par rapport au stator.

Dans ces deux cas, le tracé de la ligne $\varphi = \varphi_0$ est en plus indépendant de la fréquence.

(*) Séance du 6 mai 1963.

([1]) R. Husson, A. Frühling et E. Gudefin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4615.

([2]) E. Gudefin et R. Husson, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3614.

(Laboratoire d'Analogies de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique de Nancy.)

RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique du nitrate de sodium irradié.* Note (*) de MM. **Robert Adde** et **Pierre Petit**, présentée par M. Louis de Broglie.

Description du montage. — Nous disposons [1] d'un spectrographe à résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) de bonne sensibilité (limite de 10^{13} centres $\times$ gauss) et d'une source d'irradiation incorporée (accélérateur linéaire à électrons). Des monocristaux de nitrate de sodium réalisés au laboratoire par L. Guibe ont été irradiés et nous avons étudié leur spectre R. P. E. à la température ordinaire.

L'énergie des particules ionisantes est 1,5 MeV et les doses de rayonnement utilisées pendant l'irradiation sont comprises entre 10 et 250 Mrad. La forme des spectres et les largeurs de raie ne varient pas avec la dose de rayonnement. Les monocristaux de nitrate de sodium sont obtenus par tirage puis taillés par clivage sous forme de rhomboèdre présentant très peu de dislocations. L'échantillon, dont les axes cristallins ont été repérés, est fixé à l'extrémité d'un fil de tungstène au moyen de cire à cacheter, celle-ci ne donnant, après irradiation, qu'un spectre environ 300 fois moins intense que ceux étudiés. Le fil est fixé dans la cavité perpendiculairement au champ magnétique et sert d'axe de rotation pour modifier l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique. Celle-ci est connue à $\pm 3^\circ$.

Le spectromètre fonctionne à fréquence fixe (environ 9 500 MHz) avec modulation étroite à 24 Hz du champ magnétique, détection synchrone et enregistrement de la dérivée du spectre. La fréquence est mesurée à 10^{-8} près et le champ magnétique à 2.10^{-4} près. Le nombre de centres paramagnétiques est déterminé par comparaison avec la raie de R. P. E. d'une quantité connue de diphénylpicrylhydrazil en poudre.

Étude des spectres. — Les spectres obtenus comprennent deux groupes de raies (*fig.* 1 et 2). Un premier groupe, fortement anisotrope, se compose de trois raies dont les écarts varient en fonction de l'orientation; elles fusionnent en une raie unique lorsque l'axe ternaire est parallèle au champ directeur. Un second groupe comprend trois raies d'intensités sensiblement égales, mais beaucoup plus faibles (10 à 20 fois) et ne présente qu'une faible anisotropie.

Ces deux groupes avaient déjà été observés [2], mais la précision des mesures n'avait pas permis de déceler l'anisotropie du deuxième groupe. Nous avons donc essentiellement étudié celui-ci.

Le spectre composé de trois raies d'intensités et d'écartement sensiblement égaux, présente le caractère d'un centre paramagnétique ayant une structure hyperfine due à l'interaction de celui-ci avec un noyau de spin 1. Seul l'azote vérifie cette condition. Nous avons cherché à déter-

miner les deux tenseurs définissant le spectre (tenseur g et tenseur d'interaction hyperfine K). Lorsque l'axe ternaire du cristal est parallèle à l'axe de rotation et est, de ce fait, constamment perpendiculaire au champ magnétique H_0, le spectre est parfaitement isotrope (*fig.* 2). Dans les positions où l'axe ternaire est perpendiculaire à l'axe de rotation, on

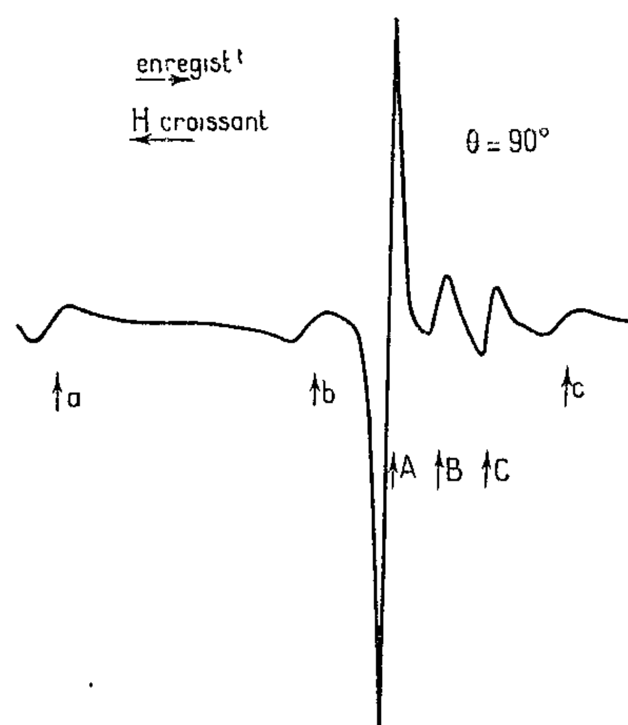


Fig. 1.

observe un spectre anisotrope dont les figures 1 et 2 représentent les positions extrêmes. On voit donc que les tenseurs g et K présentent les mêmes symétries que le cristal lui-même. La raie centrale est masquée par une raie intense du premier groupe pour la plupart des orientations.

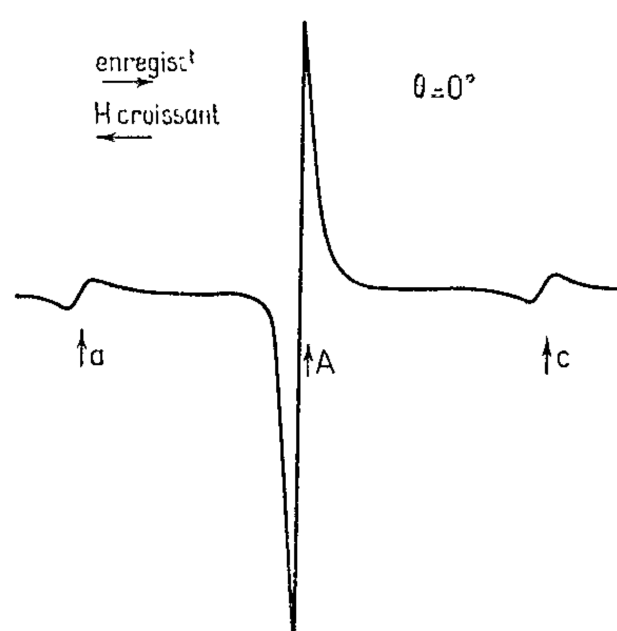


Fig. 2.

On ne peut l'observer avec précision que lorsque l'angle θ que fait l'axe ternaire avec le champ magnétique est voisin de 90°.

Pour chaque enregistrement, la fréquence du spectrographe était mesurée et, si besoin, la position des raies corrigée pour se ramener à la fréquence nominale de 9 515 MHz.

Sur la figure 3 sont tracées les courbes représentant le champ de résonance de la raie centrale H_0 en fonction de θ, pour les orientations où

cette raie est visible, et la demi-somme $(H_M + H_m)/2$ des champs de résonance correspondant aux raies extrêmes en fonction de θ. Celle-ci se place au-dessous de la première, par suite de la légère différence (1,5 gauss environ) entre les écarts hyperfins qui sera discutée ci-dessous. Sur la

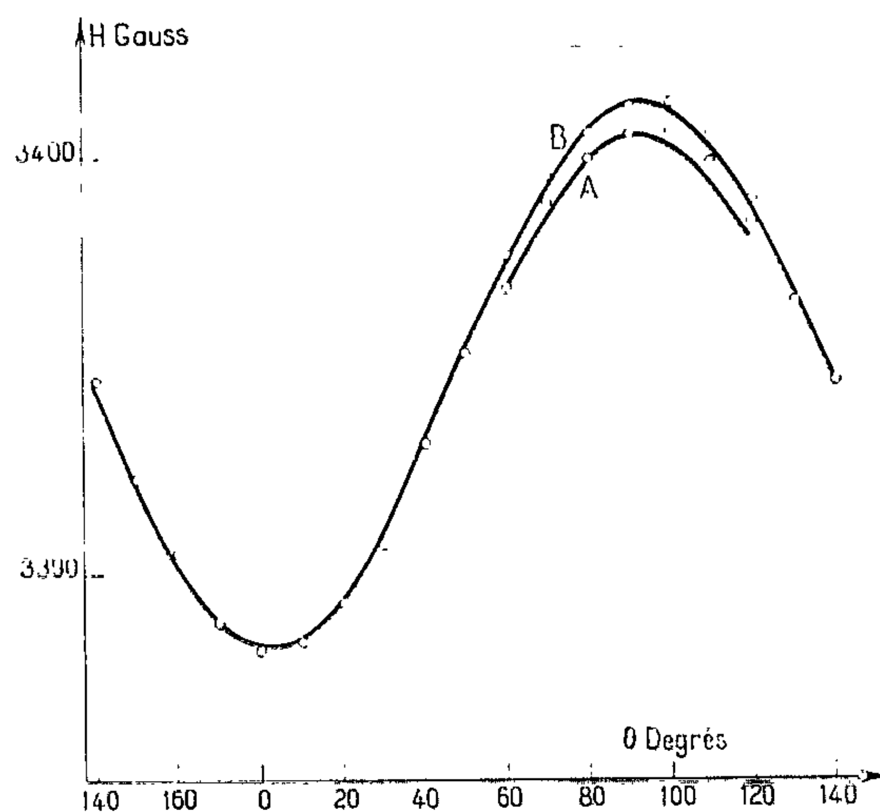


Fig. 3.

A : $H_0 = f_1(\theta)$, B : $\frac{H_M + H_m}{2} = f_2(\theta)$

— Courbe théorique ○ Points expérimentaux

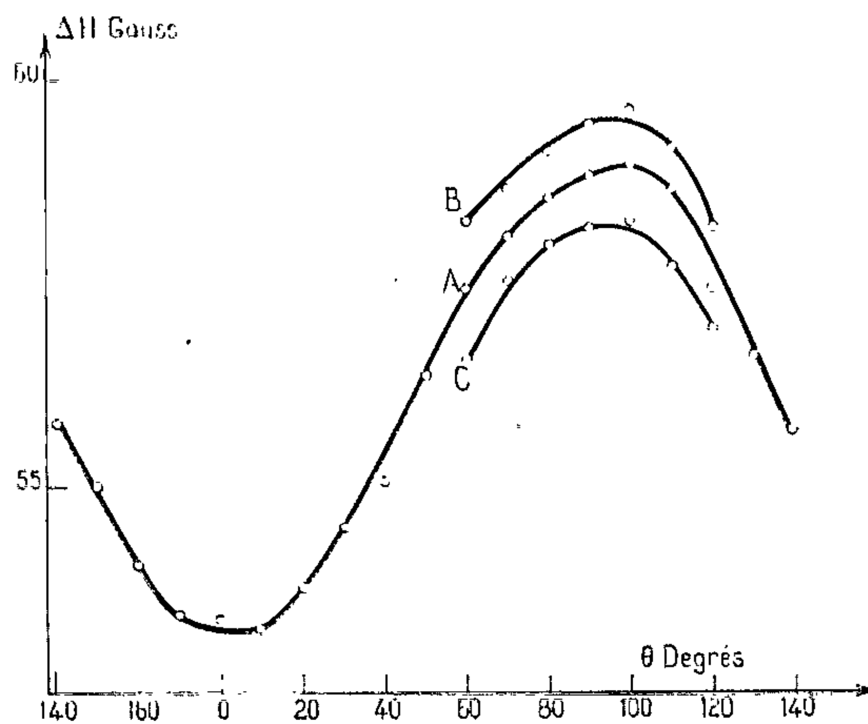


Fig. 4.

A : $\frac{H_M - H_m}{2} = f_a(\theta)$, B : $H_M - H_0 = f_b(\theta)$, C : $H_0 - H_m = f_c(\theta)$

○ Points expérimentaux, — Enveloppe des points

figure 4, les points représentent les valeurs expérimentales des écarts hyperfins $(H_M - H_0)$ et $(H_0 - H_m)$ ainsi que leur demi-somme $(H_M - H_m)/2$.

Interprétation. — Nous interprétons les résultats à l'aide de l'hamiltonien de spin ([3]) dont nous déterminons les paramètres. Le cristal présentant la symétrie axiale, les fréquences de transition permises (M, m)

(M — 1, m) pour S = 1/2 et I = 1 s'écrivent en tenant compte des termes du deuxième ordre :

$$h\nu = g\beta H + Km + \alpha(2 - m^2) + \lambda \sin^2\theta \cos^2\theta\, m^2 - \gamma \cos^2\theta \sin^2\theta (7 - 8m^2)\, m + \delta \sin^4\theta (3 - 2m^2)\, m,$$

où

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta \quad \text{et} \quad K^2 g^2 = A^2 g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + B^2 g_{\perp}^2 \sin^2\theta,$$

m est le nombre quantique nucléaire magnétique, α, λ, δ, γ sont des fonctions de g et K et du moment électrique quadrupolaire nucléaire Q. On en déduit pour $m = \pm 1$:

$$h\nu = g\beta \frac{H_M + H_m}{2} + \alpha + \lambda \sin^2\theta \cos^2\theta$$

et $m = 0$:

$$h\nu = g\beta H_0 + 2\alpha.$$

Les courbes de la figure 3 donnent donc

$$g\beta \left(\frac{H_M + H_m}{2} - H_0 \right) = \alpha - \lambda \sin^2\theta \cos^2\theta \neq 0{,}75\, g\beta.$$

Calculant d'abord les composantes des tenseurs g et K en négligeant les termes du deuxième ordre, on trouve que $\lambda \ll \alpha$, d'où $\frac{1}{g\beta}\alpha = 0{,}75$ gauss. On en déduit les composantes principales des tenseurs :

$$g_{\parallel} = 2{,}0059 \pm 0{,}0005, \qquad A_{\parallel} = 150{,}3 \pm 0{,}5 \text{ MHz},$$
$$g_{\perp} = 1{,}9982 \pm 0{,}0005, \qquad A_{\perp} = 165{,}1 \pm 0{,}5 \text{ MHz}.$$

Sur la figure 3, les courbes théoriques sont tracées en adoptant ces valeurs de paramètres; on note le bon accord avec les points expérimentaux. La valeur théorique ΔH de la différence entre les écarts hyperfins est

$$\Delta H = \frac{2\alpha}{g\beta} = \frac{B^2}{2 g^2 \beta^2 H_0} \frac{A^2 + K^2}{K^2} \neq 1 \text{ gauss}.$$

La différence entre la valeur théorique 1 gauss et la valeur expérimentale 1,5 gauss provient sans doute du chevauchement du premier spectre avec la raie centrale du deuxième, ce qui déplacerait celle-ci vers les champs faibles.

Conclusion. — Nous avons donc déterminé entièrement les tenseurs g et K pour le deuxième spectre du nitrate de sodium irradié. Les résultats sont tout à fait similaires à ceux publiés concernant le nitrite de sodium irradié avec du ^{60}Co ([4]) et le nitrate double de magnésium et de lanthane ([5]) contenant des isotopes radioactifs. Cette similitude est un argument en faveur de l'interprétation de Livingston et Zeldes ([4]) attribuant ce type de spectre à des molécules NO_2.

(*) Séance du 13 mai 1963.

([1]) R. Adde et P. Petit, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4625.
([2]) W. B. Ard, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1967.
([3]) B. Bleaney, *Phil. Mag.*, 42, 1951, p. 441.
([4]) H. Zeldes et R. Livingston, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 563.
([5]) B. Bleaney, W. Hayes et P. M. Llewellyn, *Nature*, 179, 1957, p. 140.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE. — *Diffraction à l'infini d'une onde lumineuse orthogonale à une onde ultrasonore plane et progressive. Confrontation des résultats expérimentaux avec notre théorie et celle de Nagendra Nath.* Note (*) de MM. **Norbert Segard** et **Jean Pouliquen**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Après avoir précisé les mesures de la largeur Z du champ ultrasonore et de l'amplitude de variation Δn de l'indice du milieu qui interviennent dans les calculs théoriques, on essaie de déceler, à la lumière des résultats expérimentaux, les possibilités et les limites de ces deux théories apparemment opposées.

En 1935, Nagendra Nath [1] exposait une théorie très attirante par sa simplicité qui permettait le calcul de l'intensité des raies de diffraction ultrasonore de Debye et Sears. Cette théorie postule que la lumière ne subit aucune déviation notable pendant la traversée du milieu soumis aux ultrasons, dont le seul effet est de produire une modulation de phase de la lumière. On obtient alors pour l'intensité de la raie d'ordre k,

$$I_k = C^2 J_k^2(a),$$

où C est une constante, J_k la fonction de Bessel d'ordre k du paramètre a de valeur $2\pi \Delta n . Z/\lambda$ (Δn, amplitude de variation de l'indice n_0 du milieu; Z, largeur de l'onde ultrasonore; λ, longueur d'onde de la lumière).

De notre côté, à l'encontre de Nagendra Nath et à la suite de R. Lucas [2], nous admettons une déviation des rayons lumineux traversant le milieu à indice variable. Sur ces bases, et éclairés par les considérations de O. Nomoto [3], nous avons exposé récemment une autre théorie permettant le calcul de ces raies [4]. Fondée uniquement sur la déviation des rayons lumineux et sur le calcul des chemins optiques, cette dernière théorie néglige tout effet de diffraction. Comme la première, évidemment, elle nécessite la connaissance de Z et de Δn.

Détermination de Z. — Le relevé de la forme des champs ultrasonores [5] à l'aide de la sonde piézoélectrique précédemment décrite [6] montre que le choix de Z est particulièrement ambigu. Choisir le diamètre du quartz pour valeur de Z c'est prendre une valeur majorante; par contre, lui donner la valeur de la partie plane du champ, c'est négliger l'effet dû aux flancs de l'onde et prendre une valeur minorante. Nous avons préféré une valeur intermédiaire : la largeur du piston électrode.

Remarquons cependant que le choix de cette valeur n'est pas critique; les valeurs calculées pour les intensités des diverses raies ne varient guère avec Z pourvu que la quantité $\Delta n . Z$ reste constante et nous allons voir que c'est à partir de ce produit que nous déterminons Δn.

Détermination de Δn. — Il est facile de voir à l'aide de notre théorie que le spectre d'ordre zéro (raie centrale) est obtenu à partir de rayons lumineux ne subissant aucune déviation mais traversant les régions

d'indices maximal $(n_0 + \Delta n)$ et minimal $(n_0 - \Delta n)$. L'extinction de cette raie a lieu pour $2\,\Delta n.Z = (2\,k + 1)\,\lambda/2$. En notant les extinctions successives $(2\,k + 1)$ et, en correspondance, la tension d'alimentation V_q du quartz émetteur d'ultrasons, on trace la courbe $V_q = f(\Delta n)$. Sa forme quasi linéaire permet de déduire Δn connaissant V_q.

A partir de ces valeurs de Z et de Δn, notre théorie nous a permis de calculer les intensités des différentes raies à l'aide de l'ordinateur I.B.M.650. Le tableau des résultats montre une assez bonne concordance entre les spectres théoriques et les spectres expérimentaux.

Cependant ces valeurs de Δn donnent, à partir de la théorie de Nagendra Nath, des spectres calculés qui n'ont aucune ressemblance avec les spectres expérimentaux; c'est pourquoi nous avons déterminé Δn un peu différemment. Connaissant les valeurs de V_q pour lesquelles le spectre d'ordre zéro est nul et, de plus, calculant les valeurs de a telles que $J_0(a) = 0$, nous traçons une nouvelle courbe $V_q = f(\Delta n)$ ou mieux $V_q = f(a)$. Compte tenu de cette modification on obtient une assez bonne concordance avec l'expérience, comme le montre le tableau des résultats.

TABLEAU DES RÉSULTATS.

k.	Théorie géométrique.	Valeurs expérimentales.	Théorie de Nagendra Nath.
	$\Delta n = 2,1.10^{-6}$.	$V_q = 400$ V.	$a = 1,8$.
0	15	35	35
1	110	110	110
2	Manque	35	35
	$\Delta n = 3,5.10^{-6}$.	$V_q = 600$ V.	$a = 2,75$.
0	34	30	5
1	127	127	125
2	157	157	160
3	Manque	48	50
4	»	Non observé	5
	$\Delta n = 6,5.10^{-6}$.	$V_q = 1000$ V.	$a = 4,55$.
0	70	70	70
1	44	46	44
2	38	39	31
3	140	133	130
4	Manque	86	85
5	»	29	29
	$\Delta n = 8,19.10^{-6}$.	$V_q = 1200$ V.	$a = 5,60$.
0	0	0	0
1	110	110	110
2	65	25	22
3	68	65	52
4	170	160	146
5	Manque	97	108
6	»	34	36

k.	Théorie géométrique.	Valeurs expérimentales.	Théorie de Nagendra Nath.
	$\Delta n = 9,7.10^{-6}$.	$V_q = 1400$ V.	$a = 6,3$.
0	70	70	70
1	39	43	43
2	92	92	98
3	0	0	0
4	25	94	130
5	147	154	162
6	Manque	92	98
7	»	38	30
	$\Delta n = 10,97.10^{-6}$.	$V_q = 1600$ V.	$a = 7,10$.
0	87	87	87
1	0	0	0
2	82	82	82
3	29	52	35
4	113	32	16
5	101	116	109
6	109	123	116
7	Manque	70	58
8	»	30	30
	$\Delta n = 13,65.10^{-6}$.	$V_q = 2000$ V.	$a = 8,8$.
0	0	0	0
1	99	99	99
2	102	62	14
3	106	83	72
4	3	108	94
5	12	0	0
6	5	102	86
7	175	175	170
8	Manque	141	124
9	»	85	60
10	»	Non observé	19
11	»	»	4

Étude comparée des deux théories. — Nous avons comparé la théorie géométrique et celle de Nagendra Nath à nos résultats expérimentaux.

La théorie géométrique oublie systématiquement une ou deux raies extrêmes qui sont dues à la diffraction de la lumière, phénomène que nous avons négligé. Par contre, la théorie de Nagendra Nath en donne presque toujours des valeurs exactes.

Pour les trois premiers spectres la théorie de Nagendra Nath donne des résultats excellents; on se trouve dans son domaine de validité.

La théorie géométrique, à l'exclusion de ces raies extrêmes, donne des résultats convenables pour les raies centrales, à quelques exceptions près cependant. Pour ces raies litigieuses la théorie de Nagendra Nath donne parfois aussi des valeurs inexactes qui, avec les précédentes encadrent nos valeurs expérimentales.

Finalement, pour des tensions V_0 élevées, ces deux théories divergent l'une de l'autre et son incapables de représenter le réel.

Conclusions. — A la lumière de ces résultats il semble qu'il faille conclure que les phénomènes de diffraction et les phénomènes de déviation de la lumière sont quantitativement du même ordre de grandeur surtout pour des tensions élevées d'alimentation du quartz.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) RAMAN et NAGENDRA NATH, *Proc. Ind. Acad.* 2 1935, p. 406-413.
(2) R. LUCAS et P. BIQUARD, *J. Phys. Rad.* octobre 1932 p. 464-477.
(3) O. NOMOTO, *Bull. Kobayashi Inst. of Phys. Res.*, 1951, p. 1-42.
(4) N. SEGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4263.
(5) *Ibid.*, 256, 1963, p. 3020.
(6) *Ibid.*, 255, 1962, p. 1187.

(*Faculté Libre des Sciences de Lille*
et *Institut Supérieur d'Électronique du Nord.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Déplacements et élargissements des raies de la bande d'absorption à 2,5 μ du gaz fluorhydrique, perturbé par l'hydrogène et le deutérium modérément comprimés.* Note (*) de MM. **Boris Oksengorn** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a observé que l'hydrogène et le deutérium comprimés jusqu'à 150 kg/cm² influençaient différemment les déplacements et élargissements des raies de la bande d'absorption fondamentale de HF., effet déjà prévu et trouvé dans les spectres atomiques. Discussion qualitative de ces résultats.

Schuller a démontré récemment (1) que le traitement quantique de la perturbation des transitions électroniques par les forces répulsives à court rayon d'action, donnait une dépendance très forte du terme « bleu » du déplacement total avec la masse du perturbateur; cet effet est sensible essentiellement pour les gaz légers tels que l'hélium, l'hydrogène et le deutérium.

Granier et coll. [(2), (3)] ont trouvé qu'effectivement l'hydrogène et le deutérium avaient un comportement différent, lorsqu'ils étaient utilisés comme gaz perturbateurs de la vapeur de mercure. En effet, le déplacement « rouge » de la raie de résonance à 2 537 Å apparaissait plus important avec le deutérium qu'avec l'hydrogène, alors que l'élargissement de cette raie suivait une loi inverse.

Étant donné ces résultats, il nous a semblé intéressant d'essayer de mettre également en évidence un effet de masse dans les spectres infrarouges. Nous avons donc fait des mesures de déplacement et d'élargissement sur les raies de la bande d'absorption fondamentale du gaz fluorhydrique, en utilisant comme perturbateurs l'hydrogène et le deutérium comprimés jusqu'à 150 kg/cm², à la température de 25°C. Le spectromètre et les cuves utilisés ont été décrits par ailleurs [(4), (5)]; la largeur spectrale de la fente utilisée était de l'ordre de 0,35 cm⁻¹.

Sur la figure 1, on a porté les déplacements de la raie R_0; la différence est très nette entre l'action de l'hydrogène et celle du deutérium, aussi évidente que celle observée dans les spectres atomiques [(2), (3)]. On notera que la raie R_0 commence par se déplacer vers les faibles fréquences, puis revient vers les grandes fréquences, alors qu'avec les gaz rares comme l'argon et le krypton, le déplacement est tout de suite « bleu » depuis les pressions les plus basses jusqu'aux plus élevées [(6), (7), (8)].

Pour les autres raies de la branche R et pour la raie P_2, les déplacements observés sont tous « vers le rouge » et varient linéairement avec la densité relative du gaz perturbateur. La figure 2 montre les résultats obtenus pour R_1 et R_5; on voit que le déplacement est plus grand avec l'hydrogène qu'avec le deutérium, à l'inverse de ce qu'on trouve pour la raie R_0 et pour les spectres atomiques.

Sur la figure 3, on a porté les déplacements unitaires en fonction du nombre quantique de rotation J, pour la branche R et la raie P_2 (la raie P_1 n'ayant pu être observée par suite de la présence d'une raie parasite de la vapeur d'eau atmosphérique sur une partie du parcours optique). On remarque que les deux courbes ont une allure similaire, et pour les grandes valeurs de J la différence entre elles semble à peu près constante.

On a aussi mesuré les élargissements des raies de la branche R. La figure 4 donne ces élargissements pour les raies R_0, R_1 et R_2; on voit que, dans la limite des erreurs d'expérience, leur variation est une fonction linéaire

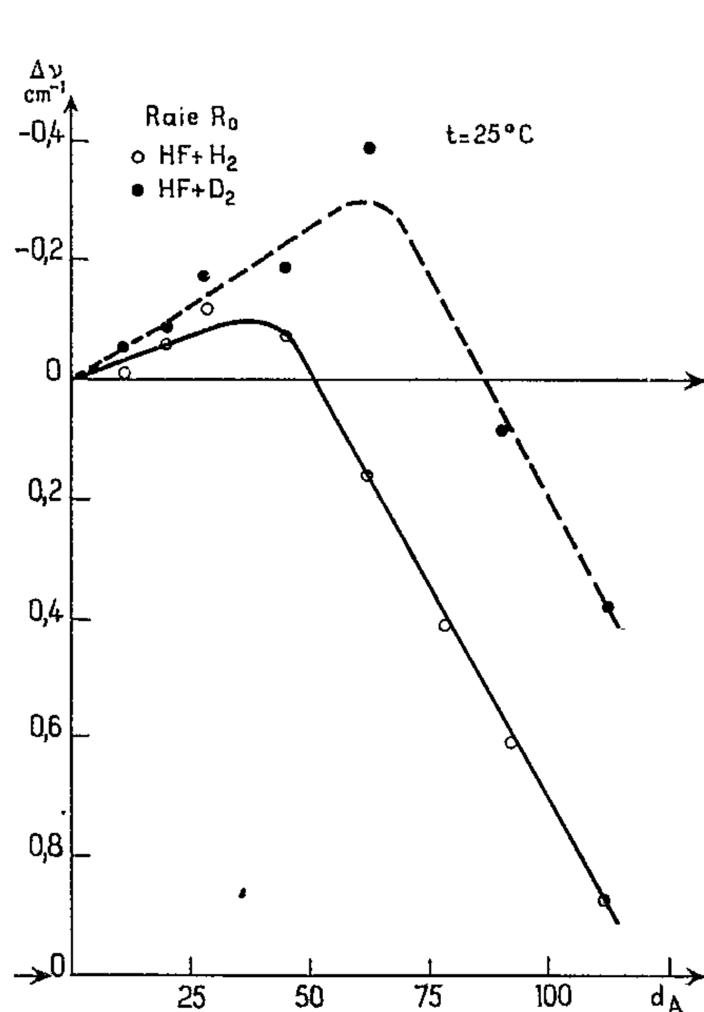


Fig. 1.

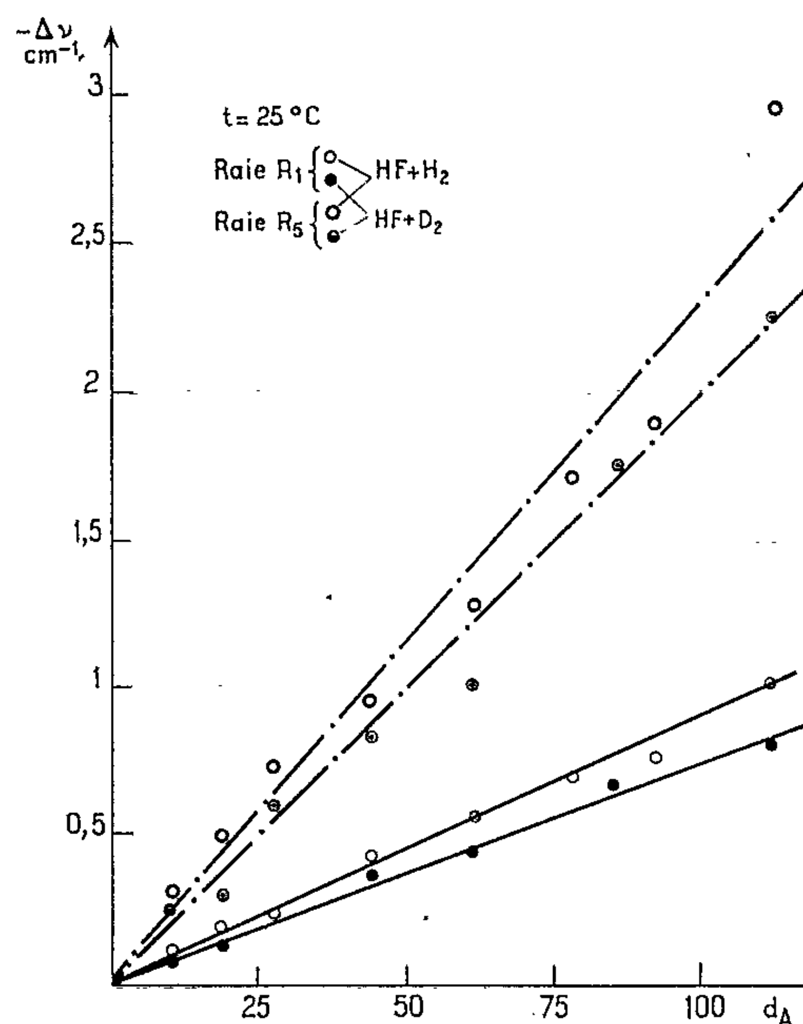


Fig. 2.

de la densité relative du gaz compresseur. La dépendance avec J (*fig.* 5) apparaît très différente : avec l'hydrogène les élargissements unitaires diminuent beaucoup plus rapidement qu'avec le deutérium, quand J devient grand.

Les résultats de ce travail vont à l'encontre d'une interprétation basée sur un modèle purement statique, comme celles présentées par Margenau [9] et Buckingham [10], et semblent être en faveur des théories de choc [[11], [12], [13]].

Cependant nous ne pouvons pas dire, à l'heure actuelle, si une interprétation quantitative de l'effet de masse observé peut être obtenue dans l'une ou l'autre des théories de choc proposées, qui ne tiennent compte que des forces attractives.

Par ailleurs, étant donné qu'on a observé, dès les basses pressions, des déplacements « bleus » avec l'hélium pour toutes les raies de rotation [7], il n'est pas exclu que les forces répulsives interviennent dans les effets

décrits ci-dessus, de même qu'elles le font dans les spectres atomiques [(²), (³)].

Un examen théorique plus complet de la question est donc indispensable pour tirer à ce sujet une conclusion certaine.

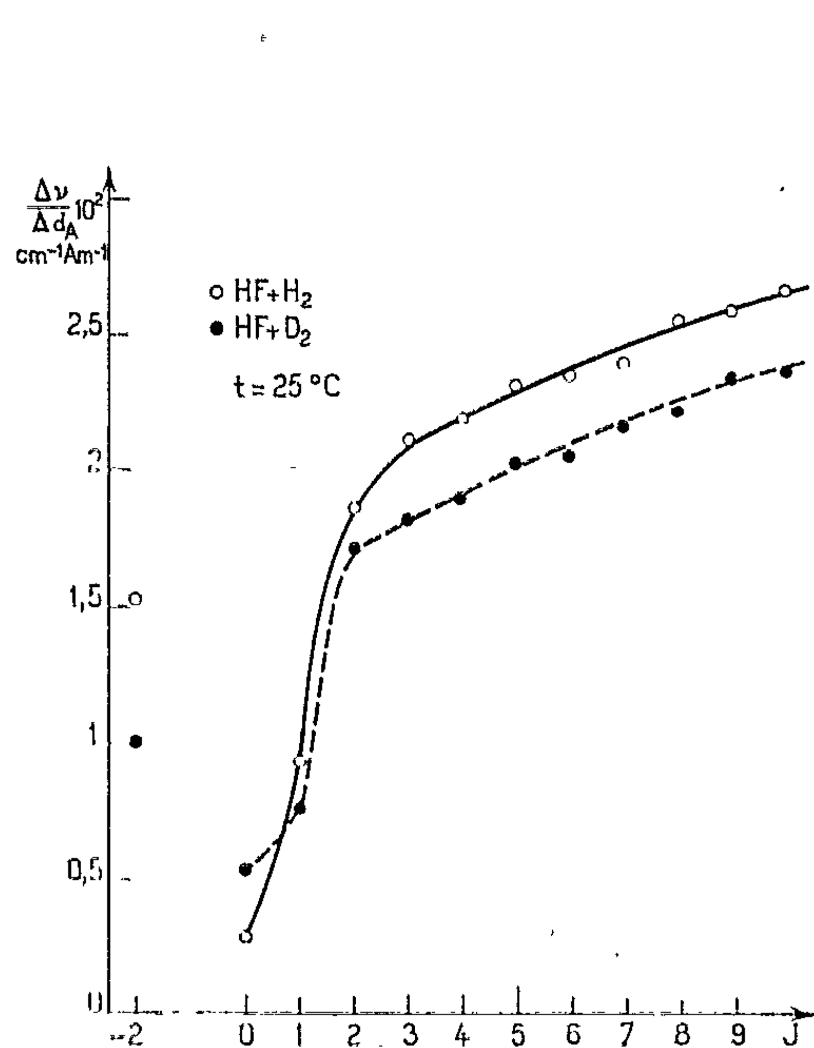


Fig. 3.

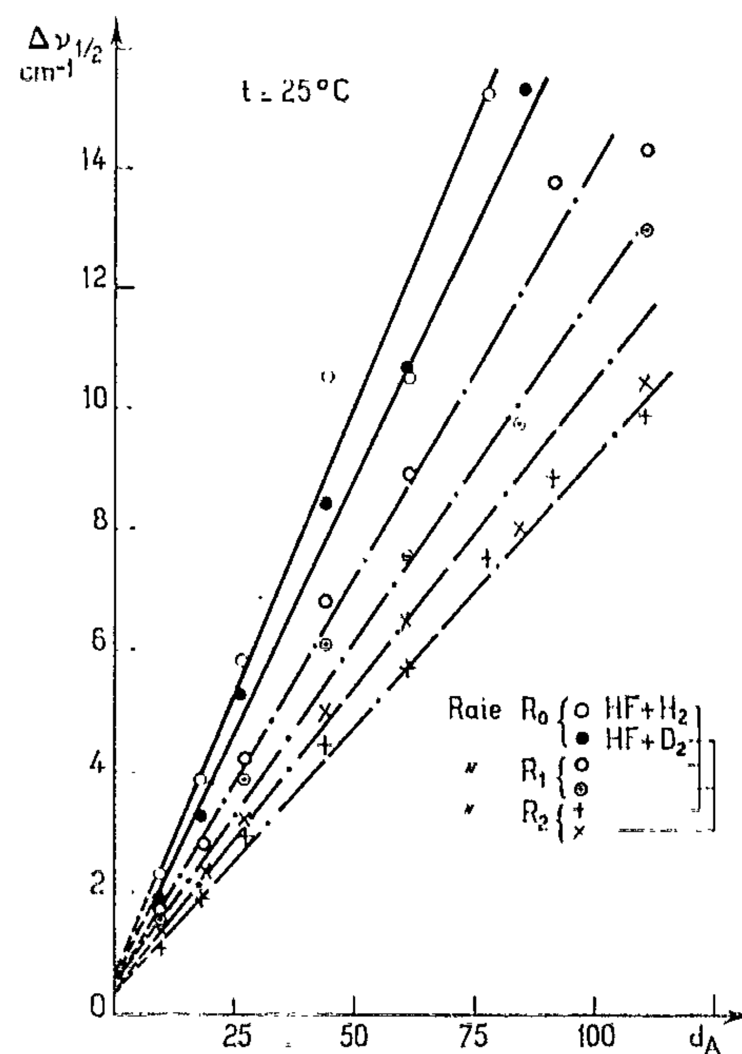


Fig. 4.

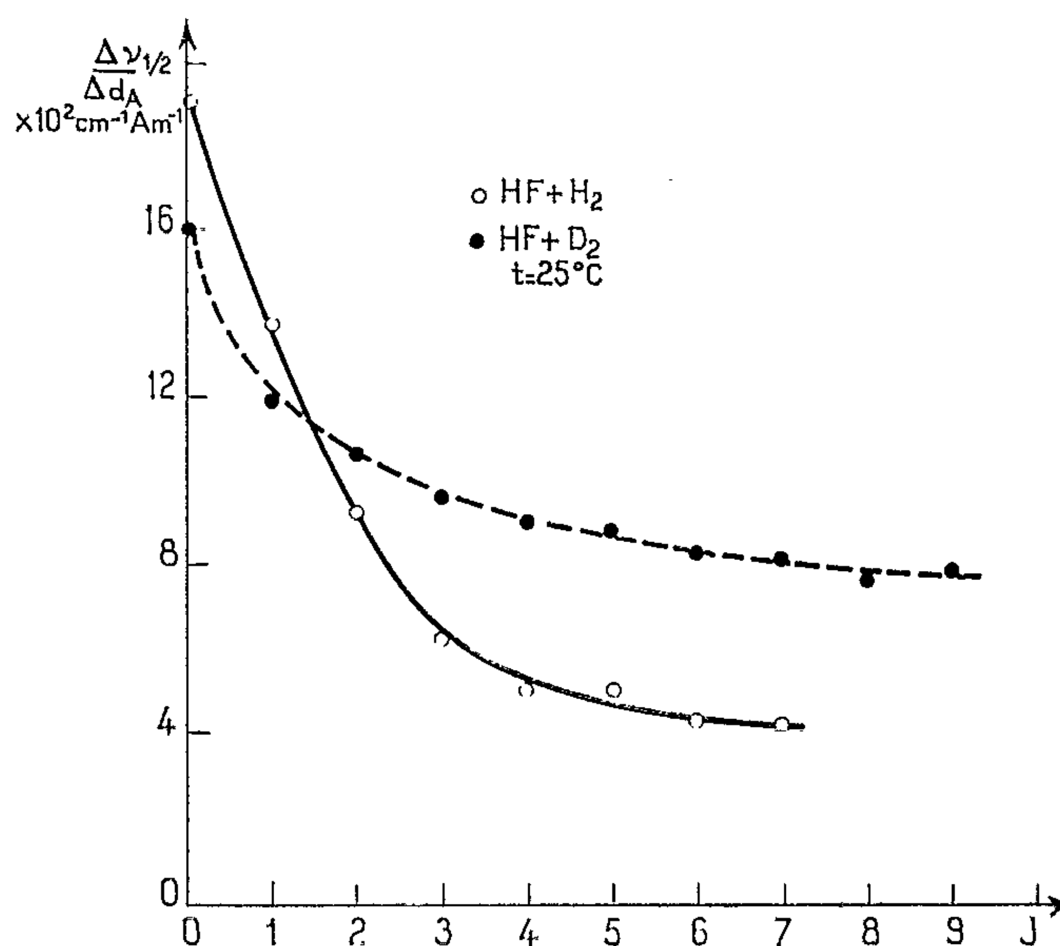


Fig. 5.

Quoi qu'il en soit, les faits observés doivent constituer une base expérimentale pour la vérification et l'élaboration des théories des perturbations dépendantes de J.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) F. SCHULLER, *Thèse* (*J. Rech. C. N. R. S.*) (sous presse).
(2) R. GRANIER, F. SCHULLER et B. VODAR, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3216.
(3) R. GRANIER, J. GRANIER et E. DE CROUTTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3622.
(4) B. OKSENGORN, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 541.
(5) R. COULON, *Thèse* (*J. Rech. C. N. R. S.*, 9, 1958, p. 305).
(6) H. VU, M. R. ATWOOD, E. STAUDE et B. VODAR, *Comptes rendus*, 256, 1963 (à paraître).
(7) A. BEN-REUVEN, S. KIMEL, M. A. HIRSHFELD et J. H. JAFFE, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 955.
(8) B. OKSENGORN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 361.
(9) H. MARGENAU, *Symposium on quantitative Spectroscopy*, Pasadena, U. S. A., 1963.
(10) A. D. BUCKINGHAM, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 449.
(11) F. SCHULLER et B. OKSENGORN, *J. Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 573.
(12) A. BEN-REUVEN, H. FRIEDMANN et J. H. JAFFE, 1962 (sous presse).
(13) R. M. HERMAN, *Symposium on quantitative Spectroscopy*, Pasadena, U. S. A., 1963; *Thèse*, Université de Yale, U. S. A., 1962.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre infrarouge et dimorphisme de dérivés halogénés en position (4) du nitro (1) naphtalène.* Note (*) de MM. **Dragan Mioc** et **Félix-Jean Taboury**, présentée par M. Jean Lecomte.

En vue de compléter une étude des dérivés halogénés en position (4) du nitro (1) naphtalène, nous avons examiné leurs spectres d'absorption infrarouge. On sait que ces dérivés sont dimorphes et que les deux formes constituent deux séries isotypes, dont plusieurs couples isomorphes. On sait également que la stabilité relative des deux formes varie avec la masse atomique de l'halogène [(1), (2), (3), (4)].

Ces résultats, acquis par la considération des spectres de Debye et Scherrer et par l'étude à la platine chauffante de Kofler de la cristallisation des divers couples possibles, sont résumés dans le tableau suivant. Celui-ci rend compte des dernières informations acquises (5), et remplace un tableau plus ancien; chacun des produits est suivi de son point de fusion et les formes stables à basse température sont soulignées.

	Énantiotropie.		Monotropie	
Première série :	*Fluoré* (78°)	*Chloré* (84°)	*Bromé* (86°)	*Iodé* (...) observé;
Deuxième série :	*Fluoré* (80°)	*Chloré* (86°)	*Bromé* (71°)	*Iodé* (123°)

Ces deux séries suggèrent l'existence de deux états moléculaires différents, l'un rattaché à la première série, l'autre à la deuxième. La différence entre ces deux états pourrait être due à la variation du caractère électronégatif de l'halogène qui, de plus électronégatif que l'ensemble du groupe nitro avec le fluor, le devient moins avec l'iode.

Les spectres infrarouges ont été observés avec deux appareils de types différents :

Perkin Elmer : double faisceau, M. 21;

Beckman : simple faisceau, IR 2.

Les échantillons ont été préparés de deux manières : solides pulvérulents déposés sur lame de sel gemme, suspensions dans le nujol, où la solubilité est négligeable.

Le groupe nitro se manifeste trois fois [(6), (7)] avec les modes de vibrations suivants :

— un mode antisymétrique (N—O) à $1518 \pm 15\ \text{cm}^{-1}$;

— un mode symétrique (N—O) à $1349 \pm 10\ \text{cm}^{-1}$;

— la vibration (C—N) à $849 \pm 10\ \text{cm}^{-1}$.

L'examen des cristaux stables de la première série a donné les résultats attendus : les différences entre les fréquences rattachées au groupe NO_2 sont totalement négligeables et prouvent l'existence d'une structure uniforme (tableau I). Les cristaux de la deuxième série sont instables à la

température ordinaire, à l'exception de ceux du dérivé iodé, qui semble pouvoir y être rattaché. Comme prévu, le spectre de ce dérivé montre des modifications notables dans les fréquences du groupe NO_2 pour deux modes :

Dérivé iodé :

Groupe NO_2, mode antisymétrique : — 20 cm^{-1};

» » , mode symétrique : — 10 cm^{-1};

C—N : — 2 cm^{-1} (négligeable).

TABLEAU I.

Fréquences caractéristiques du groupe nitro des dérivés X-4 nitro-1 naphtalène.

X.	NO_2 (cm^{-1}), vibration antisymétrique.	NO_2 (cm^{-1}), vibration symétrique.	C—N (cm^{-1}), vibration.	Remarque.
F	1 528	1 339	836	1re série
Cl	1 527	1 338	836	»
Br	1 527	1 338	836	»
I	1 506	1 328	834	2e série

TABLEAU II.

Bandes caractéristiques du groupe NO_2.
Vibrations symétriques, pour les mélanges dichloro-1.4 naphtalène, X-4 nitro-1 naphtalène.

Substance nitrée.	% contenu.	cm^{-1}.	I (%).
Chloronitro naphtalène	5	1 333	18
	10	1 333	21
	20	1 333	27
	50	1 333	75
Bromonitro naphtalène	5	1 333	11
	10	1 333	17
	20	1 333	37
	50	1 333	47

Il convenait d'obtenir par un artifice le spectre d'une des formes instables pour tenter une généralisation. Nous avons opéré avec succès de la manière suivante sur les dérivés chloré et bromé. Ces substances donnent, avec le dérivé dichloré 1-4, des solutions solides. Celui-ci étant isomorphe, ou tout au moins isotype des cristaux de la deuxième série, il y avait de fortes chances pour que dans cette solution solide le chloro-4 nitro-1 naphtalène et le bromo-4 nitro-1 naphtalène prennent, sous contrainte, et sous un état stable, la structure de la deuxième série.

Les résultats, confirmant ce point de vue, sont résumés dans le tableau II, qui fait état d'essais à teneur variable et de mesures d'intensité.

Nous n'avons noté dans ce tableau que la bande de NO_2 symétrique, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité du dérivé nitré, la bande antisymétrique étant gênée par la présence d'une bande d'absorption du dérivé dichloré.

Bandes d'absorption des composés stables à basse température,
X-4 *nitro-1 naphtalène.*
F, forte; M, moyenne; f, faible.

F.		Cl.		Br.		I.	
cm⁻¹.	Intensité.	cm⁻¹.	Intensité.	cm⁻¹.	Intensité.	cm⁻¹.	Intensité.
–	–	–	–	664	f	660	f
764	F	763	F	762	F	754	F
776	f	773	M	770	M	767	M
826	M	813	M	809	f	804	f
836	F	836	M	836	M	834	F
985	M	930	F	907	F	894	F
1 126	f	–	–	–	–	–	–
1 162	M	1 162	f	1 162	f	1 160	M
–	–	1 198	f	1 200	f	1 190	M
1 238	M	–	–	–	–	–	–
1 264	F	1 260	f	1 258	f	1 254	M
1 339	F	1 338	F	1 338	F	1 328	F
1 425	M	1 414	f	–		1 414	f
–	–	–	–	1 502	f	1 496	M
1 528	F	1 527	F	1 527	F	1 506	F
1 577	M						
1 603	M						
1 637	M						

Le groupe NO_2 se manifeste par les mêmes fréquences avec les dérivés chloré et bromé en solution solide, et celles-ci sont voisines des fréquences observées avec le dérivé iodé pur (écart 5 cm⁻¹). La déformation du NO_2 ne fait aucun doute, les écarts de fréquence dépassant largement la sensibilité instrumentale.

Il avait été proposé une interprétation mettant en œuvre une polarisation du noyau naphtalénique, inverse dans les deux séries, se traduisant par une différence de structure du groupe nitro. Dans la première série, le groupe nitro pourrait être considérée comme fixe et dans la deuxième il pourrait être considéré comme plus libre et capable de se désorienter par rapport au cycle.

En conclusion, deux structures sont à rattacher aux deux séries isotypes, ce qui justifie les hypothèses déjà émises.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(¹) F. Pinçon, *Diplôme d'Études Supérieures*, Poitiers, 1961.
(²) C. Brassy, *Thèse 3ᵉ cycle*, Poitiers, 1961.
(³) C. Brassy, F. Pinçon et F.-J. Taboury, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 878.
(⁴) H. S. Bassilios et L. Shawsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 19, 1952, p. 1022; 1, 1954, p. 151.
(⁵) L. Roux, *Diplôme d'Études Supérieures*, Poitiers, 1963.
(⁶) R. R. Randle et D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4153.
(⁷) J. F. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, nº 22, 1955, p. 6341.

(*Laboratoire de Chimie V, Faculté des Sciences de Poitiers, Vienne.*)

LUMINESCENCE. — *Spectre d'émission des antimoniates basiques de magnésium-lithium, de magnésium-lithium-sodium et de magnésium-lithium-potassium, activés au manganèse.* Note (*) de Mmes **Françoise Gaume-Mahn**, **Andrée Louat-Gavarini**, MM. **Joseph Janin** et **Georges Déjardin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre de la luminescence rouge, par excitation ultraviolette, des antimoniates basiques de magnésium et de lithium activés au manganèse, ne présenterait à la température ordinaire, d'après Wilke [1] et Mooney [2], qu'un seul maximum. Il n'en est pas ainsi pour les composés analogues de l'arsenic, dont le spectre est constitué par plusieurs bandes caractéristiques de l'ion Mn^{4+} [3]. On a cherché à faire apparaître une structure dans le spectre des antimoniates en faisant varier les conditions de préparation, ainsi que les teneurs en magnésium et en lithium, et en substituant partiellement au lithium du sodium ou du potassium, l'émission étant observée, dans tous les cas, à la température ordinaire, puis à celle de l'air liquide.

On a d'abord préparé une série de produits Sb_2O_5, xMgO, $y Li_2O$ ($x + y$ variant de 8 à 18) en calcinant à 1100°C, pendant une demi-heure, des mélanges tamisés d'oxyde Sb_2O_3 et de carbonates $MgCO_3$ et Li_2CO_3, contenant du manganèse dans une proportion de l'ordre de 10^{-4}. Après refroidissement, broyage et nouvelle cuisson à 1000°C pendant 15 mn, on a procédé au dosage gravimétrique de l'antimoine, du magnésium et du lithium. Les proportions de ces éléments ne sont pas sensiblement altérées au cours de la préparation. L'étude des diagrammes de Debye-Scherrer a montré que l'apparition de la luminescence dans le système Sb_2O_5-MgO-Li_2O est liée à la formation d'une phase caractéristique stable dans le domaine de concentrations considéré. Cependant, on obtient davantage de raies qu'avec les produits étudiés par Mooney [2].

Le spectre d'émission de ces divers antimoniates a été déterminé à 20 et à —180°C, les radiations excitatrices étant 2 537 et 3 650 Å. On a observé, en général, au moins deux bandes, qui sont plus ou moins distinctes suivant la teneur en lithium; lorsque celle-ci augmente, la bande la plus rapprochée de l'extrémité rouge du spectre visible se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'onde.

On a examiné plus particulièrement les compositions Sb_2O_5, 5 MgO, $3Li_2O$ (1-5-3) et Sb_2O_5, 4MgO, $4Li_2O$ (1-4-4). Sous l'action de la radiation 3 650 Å, la première présente, à 20 et à —180°C, deux bandes vers 6 560 et 6 680 Å (*fig.* 1 et 3, courbes 1); leurs intensités relatives sont voisines et varient peu avec la température. Dans les mêmes conditions, la composition 1-4-4 donne, à la température ordinaire, deux bandes vers 6 570 et 6 760 Å, qui sont moins intenses que les précédentes, la deuxième étant

toutefois plus forte que la première (*fig.* 2, courbe 1); à la température de l'air liquide, cette première bande reste faible, tandis que l'intensité de l'autre s'accroît *considérablement* (*fig.* 4, courbe 1). Avec les deux produits, on observe en outre, à — 180°C, une émission relativement importante entre 7 000 et 9 000 Å.

Dans les antimoniates 1-5-3 et 1-4-4, on a remplacé le lithium par du sodium ou du potassium en proportions croissantes. L'introduction d'une faible quantité de l'un de ces éléments provoque, à 20 et à — 180°C, un accroissement *très accusé* de l'émission, dont l'intensité devient maximale pour des compositions voisines de celles qui sont indiquées sur les figures 1

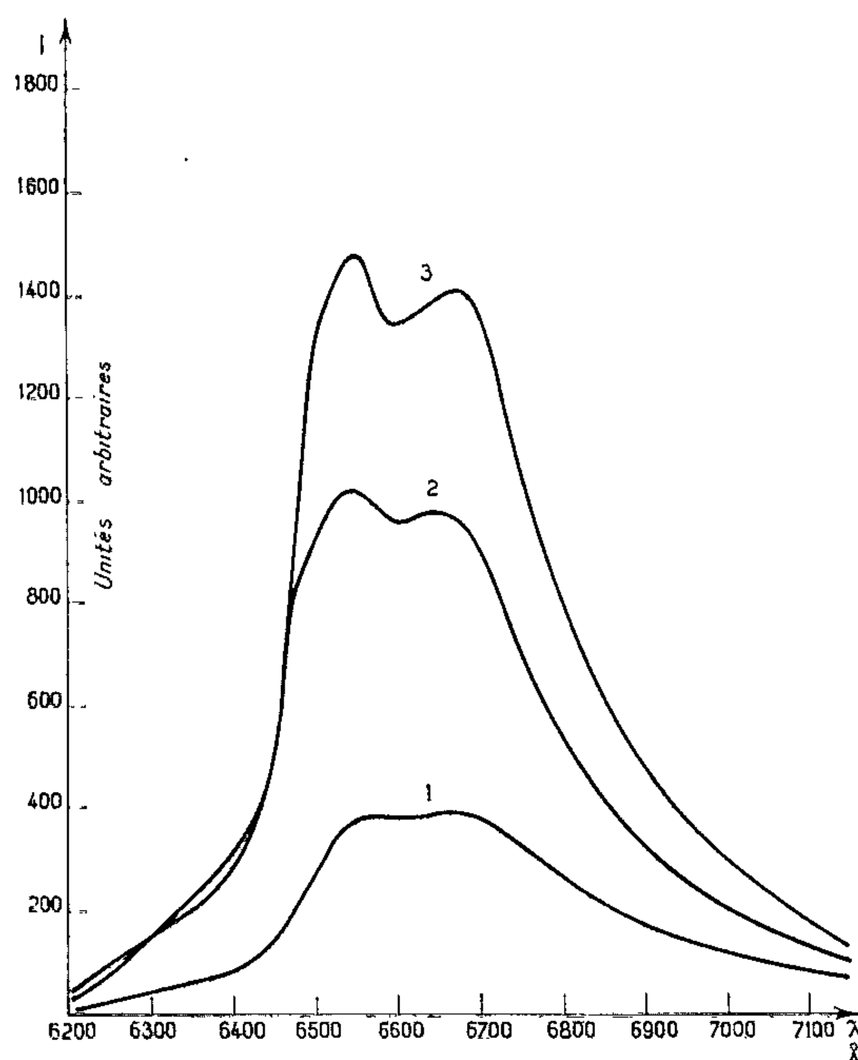


Fig. 1.

1. Sb_2O_5-5 MgO-3 Li_2O;
2. Sb_2O_5-5 MgO-2,5 Li_2O-0,5 Na_2O;
3. Sb_2O_5-5 MgO-2,8 Li_2O-0,2 K_2O.

t = 20°C.

et 2; elle diminue rapidement si les teneurs en sodium ou en potassium sont plus élevées. D'autre part, les deux bandes des produits du type 1-5-3, qui sont plus distinctes qu'avec le lithium seul, conservent approximativement les mêmes positions dans le spectre (*fig.* 1 et 3); l'intensité de la première bande devient, à basse température, nettement supérieure à celle de l'autre. Dans le cas du type 1-4-4, on constate, pour les compositions indiquées sur les figures 2 et 4, un déplacement de la deuxième bande vers les courtes longueurs d'onde. Les antimoniates Sb_2O_5, 5MgO, 3 K_2O et Sb_2O_5, 4 MgO, 4 K_2O ne sont pas luminescents, tandis que les produits de compositions analogues, contenant du sodium, le sont très faiblement.

L'ensemble des résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° L'émission des antimoniates préparés dans les conditions indiquées comprend au moins deux bandes entre 6400 et 7000 Å et se prolonge vers

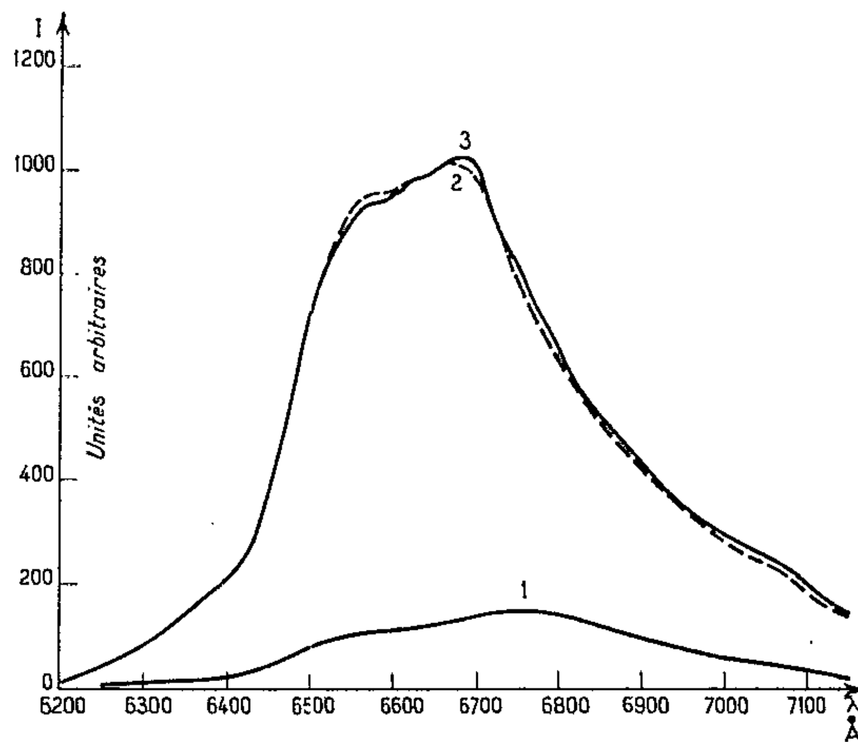


Fig. 2.

1. Sb_2O_5-4 MgO-4 Li_2O;
2. Sb_2O_5-4 MgO-3 Li_2O-1 Na_2O;
3. Sb_2O_5-4 MgO-2,8 Li_2O-1,2 K_2O.

$t = 20°C$.

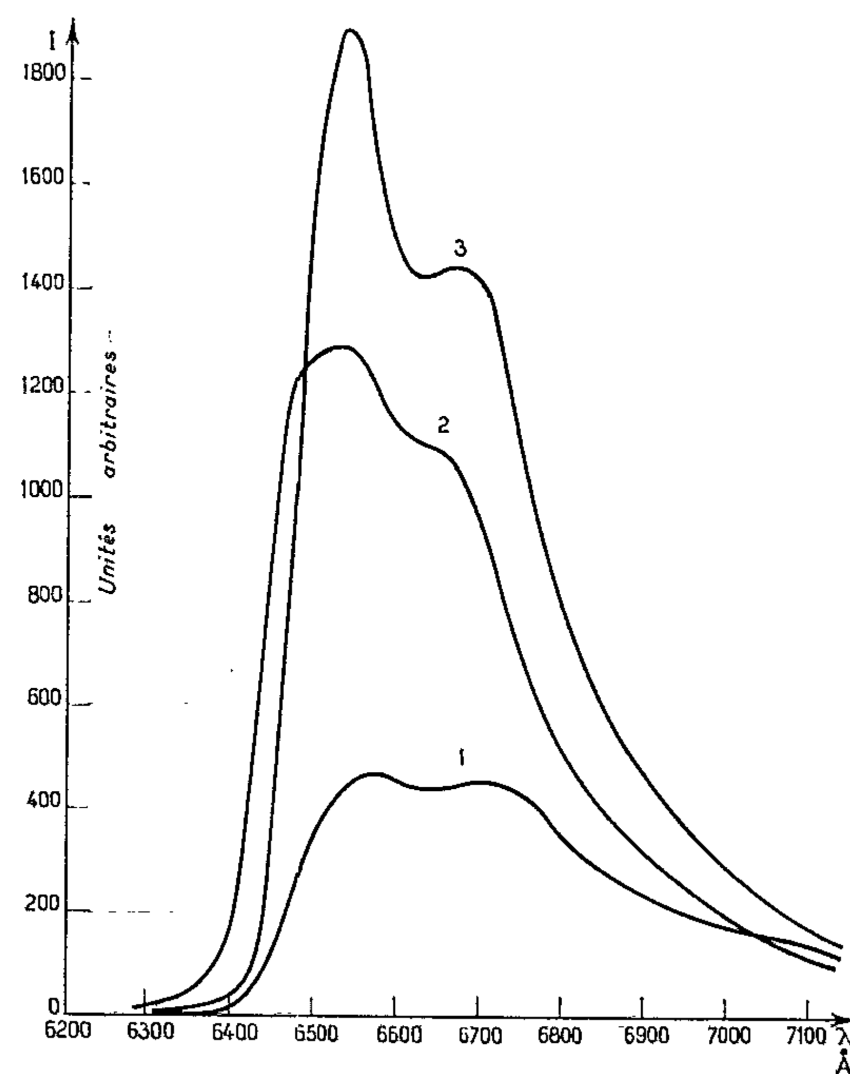


Fig. 3.

1. Sb_2O_5-5 MgO-3 Li_2O;
2. Sb_2O_5-5 MgO-2,5 Li_2O-0,5 Na_2O;
3. Sb_2O_5-5 MgO-2,8 Li_2O-0,2 K_2O.

$t = -180°C$.

les grandes longueurs d'onde. Ces observations sont compatibles avec l'hypothèse attribuant la luminescence rouge à l'ion Mn^{4+}. Cependant, on doit noter que, pour le produit 1-5-3, l'influence de la température diffère de celle qui a été observée sur les germanates et les arséniates de magnésium activés par le manganèse tétravalent ([4]). En outre, pour expliquer l'étalement des bandes, il faut admettre, dans l'hypothèse considérée, que les

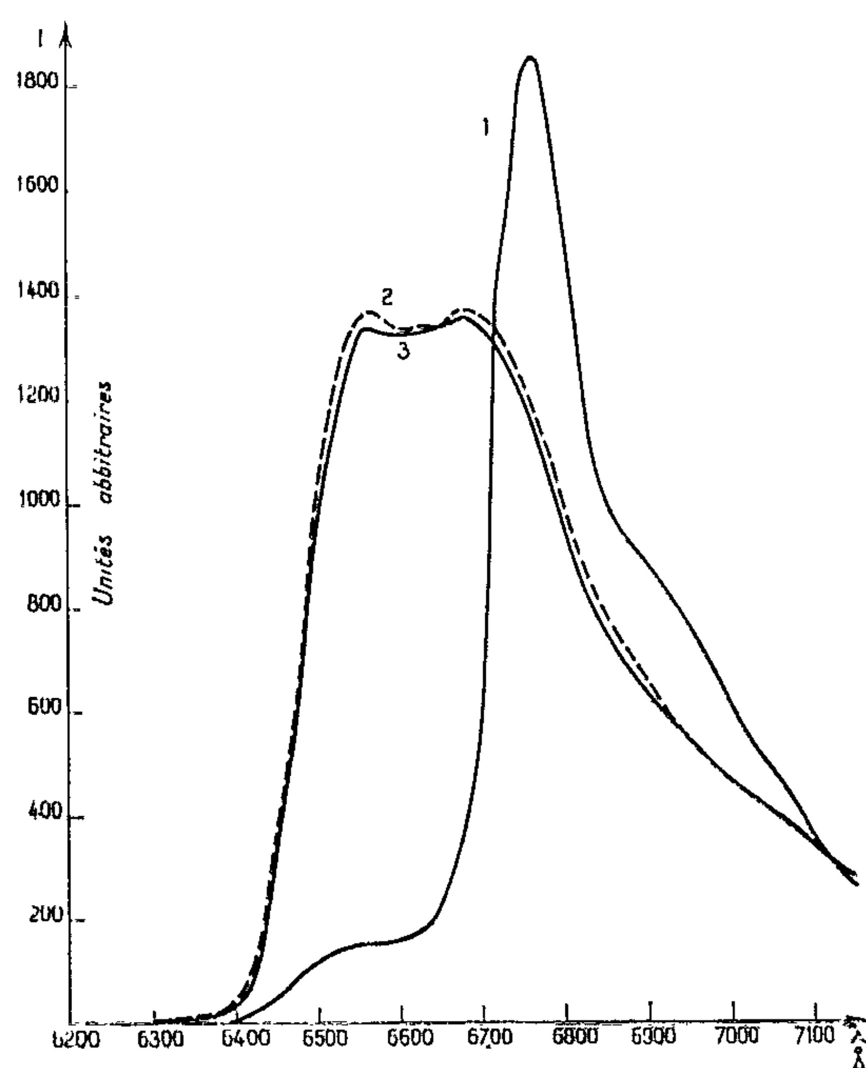


Fig. 4.
1. Sb_2O_5-4 MgO-4 Li_2O;
2. Sb_2O_5-4 MgO-3 Li_2O-1 Na_2O;
3. Sb_2O_5-4 MgO-2,8 Li_2O-1,2 K_2O.
$t = -180°C$.

propriétés de l'ion Mn^{4+} sont perturbées par un environnement peu symétrique résultant des conditions de préparation ou du réseau lui-même.

2° La substitution au lithium du sodium ou du potassium, dans des proportions convenables, permet d'augmenter fortement la luminescence des antimoniates basiques magnésium-lithium.

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) K. Th. Wilke, *Z. Physik. Chem.*, 213, 1960, p. 298.

([2]) R. W. Mooney, U. S. P. n° 865.862, 23 décembre 1958; *The Electrochemical Society, Spring Meeting, Electronics Div. Abstracts*, 10, n° 1, 1961, p. 11; *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 1110.

([3]) M. Travnicek, F. A. Kroger, Th. P. J. Botden et P. Zalm, *Physica*, 18, 1952, p. 33.

([4]) F. A. Kroger et J. van den Boomgaard, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 377; G. Barbe, *Thèse de 3ᵉ cycle*, Lyon, 1959; T. S. Dobrolyubskaya, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 85, 1952, p. 537; M. F. Ramel, *Diplome d'Études supérieures*, Lyon, 1961.

(*Institut de Physique générale, Université de Lyon.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Théorie dynamique de la réflexion des rayons X par les cristaux déformés.* Note (*) de M. **Daniel Taupin**, présentée par M. Jean Laval.

En partant des équations de Maxwell, par une méthode de perturbation au premier ordre, on obtient un système différentiel à deux dimensions. Aucune limitation n'est faite sur le genre des déformations, mais seulement sur leur ordre de grandeur. Les ondes peuvent être de forme quelconque.

Nous présentons une théorie générale quant au genre de déformation du cristal et quant à la forme des ondes électromagnétiques. Nous établissons notre système fondamental par une méthode de perturbation au premier ordre, c'est-à-dire qu'ondes et réseau sont supposés différer *peu* d'un système d'ondes planes et d'un réseau parfait (courbure des surfaces d'ondes et du réseau $\ll 1/\lambda$). Ces conditions sont toujours réalisées en pratique pour les rayons X et dans les limites de l'élasticité classique (*déformation* $\ll 1$, mais les déplacements pouvant être nettement plus grands que λ).

Nous utilisons comme variable le déplacement électrique; l'onde incidente est mise sous la forme

(1) $$\vec{D} = \vec{D}_0 \exp i(\omega t - 2\pi\varphi_0(\vec{r})),$$

ce qui généralise l'expression classique [1]

(2) $$\vec{D} = \vec{D}_0 \exp i(\omega t - 2\pi\vec{\beta}_0.\vec{r})$$

à condition de poser

(3) $$\vec{\beta}_0 = \overrightarrow{\text{grad}}\,\varphi_0(\vec{r}).$$

Nous imposons $\vec{D}_0$ réel dans le vide. φ_0, réel, définit alors la forme de la surface d'onde. Dans le cristal, nous imposons à φ_0 la même expression et nous reportons dans $\vec{D}_0$, quelconque, les perturbations dues au milieu cristallin. C'est donc le calcul et l'étude de $\vec{D}_0$ qui nous renseigneront sur le comportement de l'onde incidente dans le cristal. Pour les ondes réfléchies, nous généralisons de même l'expression

(4) $$\vec{D} = \sum_{H} \vec{D}_H \exp i(\omega t - 2\vec{\beta}_H.\vec{r}),$$

avec

(5) $$\vec{\beta}_H = \vec{\beta}_0 + \vec{B}_H$$

($\vec{B}_H$, vecteur réciproque; H, indice triple h, k, l).

Nous remarquons que, dans un cristal déformé, il est possible de définir un « réseau réciproque tangent » en chaque endroit, en prenant $\vec{B}_H$ normal aux surfaces réticulaires H et de longueur $1/d_H(r)$ (variable). Il revient au même de numéroter les surfaces réticulaires H avec un indice n_H, de définir par interpolation une fonction continue et régulière $n_H(r)$, égale à n_H sur chaque surface, et de poser

$$(6) \qquad \vec{B}_H(r) = \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, n_H(r).$$

Nous écrivons alors l'équation (5) sous la forme

$$(7) \qquad \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \varphi_H = \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \varphi_0 + \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, n_H, \qquad \text{soit} \quad \varphi_H = \varphi_0 + n_H.$$

Ceci définit parfaitement φ_H et, par suite, les $\vec{D}_H$ (complexes).

La constante diélectrique du cristal est mise sous la forme

$$(8) \qquad \varepsilon = \varepsilon_0(1 + \psi),$$

avec

$$(9) \qquad \psi = \sum_H \psi_H \exp(-i2\pi n_H),$$

ce qui généralise l'expression (valable pour le cristal parfait) ([1])

$$(10) \qquad \psi = \sum_H \psi_H \exp\left(-i2\pi \vec{B}_H . \vec{r}\right).$$

Compte tenu des hypothèses relatives aux ordres de grandeur, on trouve finalement

$$(11) \qquad i \frac{\lambda}{\pi} \vec{\beta}_H . \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, D_H = \sum_L \psi_{H-L} D_L \cos X_{HL} - \alpha_H D_H - i \frac{\lambda^2}{2\pi} D_H \Delta\varphi_H.$$

D_H, D_L sont les mesures algébriques des vecteurs $\vec{D}_H$ et $\vec{D}_L$ (leurs directions étant connues à très peu près, seules nous intéressent leurs amplitudes, complexes); X_{HL} est l'angle des vecteurs $\vec{D}_H$ et $\vec{D}_L$,

$$(12) \qquad \alpha_H(\vec{r}) = \lambda^2\left(B_H^2 + 2\vec{\beta}_0(\vec{r}) . \vec{B}_H(\vec{r})\right),$$

α_H mesure l'écart à la condition de Bragg en chaque point. De plus, ce système contient l'équation relative à l'onde incidente (H = 0), en convenant que $\alpha_0 \equiv 0$.

Remarque. — Pour chaque indice H, nous ne considérons qu'une seule onde d'amplitude variable, alors qu'il est traditionnel, dans le cas des cristaux parfaits, de la décomposer en deux « champs d'onde » constants, dont les interférences donnent une amplitude résultante variable (« Pendellösung »). Une telle décomposition n'est utile que si les champs d'onde sont simples; lorsque le cristal est déformé, ils sont couplés et leur séparation devient sans grand intérêt.

Dans le cas de deux ondes (O et H), et d'un cristal centrosymétrique ($\psi_H = \psi_{\bar{H}}$), le système (11) donne deux équations

$$(13)\qquad i\frac{\lambda}{\pi}\frac{\partial D_H}{\partial x_H} = \psi_0 D_H + \psi_H D_0 - \alpha_H D_H - i\frac{\lambda^2}{2\pi} D_H \Delta\varphi_H,$$

$$(14)\qquad i\frac{\lambda}{\pi}\frac{\partial D_0}{\partial x_0} = \psi_0 D_0 + \psi_H D_H - i\frac{\lambda^2}{2\pi} D_0 \Delta\varphi_0.$$

Remarques. — *a.* x_0 et x_H sont deux coordonnées d'espace, mesurées dans un système oblique parallèle aux directions incidente et réfléchie. Le système (13)-(14) est donc bidimensionnel, d'où économie de temps dans le cas d'une résolution numérique.

b. Nous avons séparé les ondes relatives aux directions principales de polarisation; le facteur de polarisation est incorporé dans ψ_H.

Supposons l'origine O ni déplacée ni déformée et appelons W le déplacement (élastique). Il vient alors

$$(15)\qquad \vec{B}_H(\vec{r}) = \vec{B}_H(O) - \text{grad}\left(\vec{B}_H(O).\vec{W}(r)\right).$$

De même, nous avons représenté par $v(r)$ la distorsion de l'onde incidente si elle n'est pas plane :

$$(16)\qquad \varphi_0(r) = \vec{\beta}_0(O).\vec{r} - v(\vec{r}).$$

D'où l'expression de α_H en fonction des déformations (onde et réseau)

$$(17)\qquad \alpha_H(r) = \alpha_H(O) - 2\lambda\frac{\partial}{\partial x_H}\left(v + \vec{B}_H(O).\vec{W}\right),$$

$\alpha_H(O)$ mesure l'écart à la loi de Bragg à l'origine; seule cette quantité varie par désorientation globale du cristal. Le deuxième terme ne dépend, par contre, que des distorsions de l'onde incidente et du réseau.

On montre également que

$$(18)\qquad \Delta\varphi_0 = -\Delta v, \quad \text{et que} \quad \Delta\varphi_H = -\Delta\left(v + \vec{B}_H(O).\vec{W}\right).$$

Remarques. — *a.* Cristal parfait et ondes planes : α_H est constant et les $\Delta\varphi$ sont nuls. On retrouve les résultats classiques.

b. Dans la plupart des cristaux absorbants, les courbures sont négligeables devant les absorptions vraies. Les $\Delta\varphi$ sont alors négligeables. D'où

$$(19)\qquad i\frac{\lambda}{\pi}\frac{\partial D_H}{\partial x_H} = \psi_0 D_H + \psi_H D_0 - \alpha_H(r) D_H,$$

$$(20)\qquad i\frac{\lambda}{\pi}\frac{\partial D_0}{\partial x_0} = \psi_0 D_0 + \psi_H D_H.$$

La déformation n'intervient plus que dans α_H, variable; mais ses dérivées n'interviennent pas. Il revient donc mathématiquement au même de résoudre (19)-(20) ou de diviser le cristal en parcelles où les variations de α_H sont négligeables et où l'on applique les équations du cristal parfait,

en respectant les conditions de continuité aux limites des parcelles. Ceci justifie, lorsque α_H ne dépend que d'une coordonnée, toutes les théories lamellaires. Mais la présente théorie présente sur elles l'avantage de s'affranchir, dans le cas général, de la classique approximation de « colonne » ([2]).

c. Bien que développée indépendamment et plus particulièrement dans le cas des rayons X, cette théorie est équivalente à celle de Takagi ([3]), qui obtient en particulier le même système fondamental.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) ZACHARIASEN, *Theory of X-Ray diffraction by Crystals*, Wiley, New York, 1945.

([2]) N. KATO, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 282.

([3]) S. TAKAGI, Communication personnelle, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ionisation multiple du zinc par impact électronique de* 0 *à* 500 V. Note (*) de Mme **Florence Fiquet-Fayard** et M. **Jean-Pierre Ziesel**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On montre que Zn^{3+} est formé principalement par effet Auger consécutif à l'ionisation en couche M. L'abondance à 500 V des ions produits par ce processus est très supérieure à l'abondance des ions produits par arrachement simultané de trois électrons.

L'effet Auger dans l'ionisation par impact électronique a été étudié par Fox [(1), (2)] et par Fiquet-Fayard [(3), (4)].

On connaît pour le moment cinq exemples nets de cet effet : dans l'argon après ionisation en couche L, dans le potassium après ionisation en couche L, dans le calcium après ionisation en couche L, dans le calcium après ionisation en couche M, dans le magnésium après ionisation en couche L (5).

Nous avons cherché à mettre en évidence l'effet Auger dans le zinc. L'atome de zinc possède une couche M complète et deux électrons *s* en couche N. Les énergies de ces niveaux, d'après Cauchois (6) et Moore (7) sont (en eV)

M_I.	$M_{II,III}$.	M_{IV}.	M_V.	N_I.
140	89	17,5	17,15	9,39

Par ailleurs, les potentiels d'ionisation multiple sont (7)

Zn^{+}	9,391 eV,
Zn^{2+}	27,351 »,
Zn^{3+}	67,051 ».

On voit, en comparant ces deux tableaux que, après ionisation en couche M_I ou $M_{II,III}$, la formation de Zn^{3+} est énergétiquement possible.

Nous avons donc cherché à mettre en évidence la formation de Zn^{3+} après ionisation en couche M, c'est-à-dire à 89 et à 140 eV.

Le spectromètre de masse, à secteur de 60° ainsi que la source d'ions, ont été décrits précédemment [(3), (4)].

Les courbes d'ionisation (intensité du courant ionique en fonction de l'énergie des électrons incidents) sont représentées sur la figure 1.

On n'observe pas de processus supérieurs (indiqués par une rupture de pente ou bris) à 89 et 140 eV. Cependant, la courbe d'ionisation de Zn^{3+} a une forme anormale, qui apparaît nettement sur la figure 2 où nous comparons le comportement de Zn^{3+} à celui de K^{3+} et A^{3+}. Alors qu'usuel-

lement le maximum se situe entre 2 et 3 PI, il se trouve pour Zn^{3+} au voisinage de 6 PI. On voit également sur cette figure que si l'on fait coïncider le début des courbes, la courbe de Zn^{3+} peut être interprétée par la superposition d'un processus fondamental et d'un processus supérieur, ce dernier apparaissant entre 1 et 2 PI, c'est-à-dire entre 70 et 140 V.

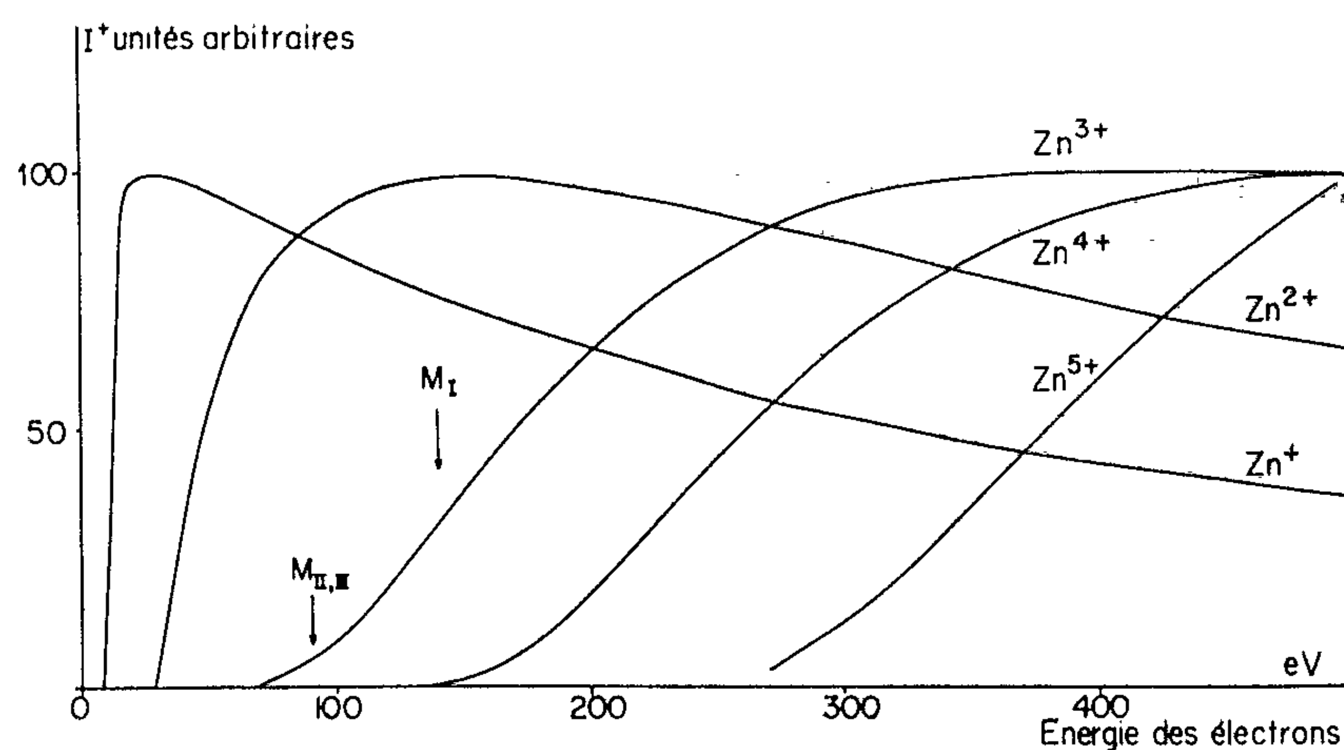


Fig. 1. — Courbes d'ionisation de Zn^{+}, Zn^{2+}, Zn^{3+}, Zn^{4+}, et Zn^{5+}. Les deux premières courbes ont été normalisées au maximum et les trois dernières ont été normalisées à 500 V.

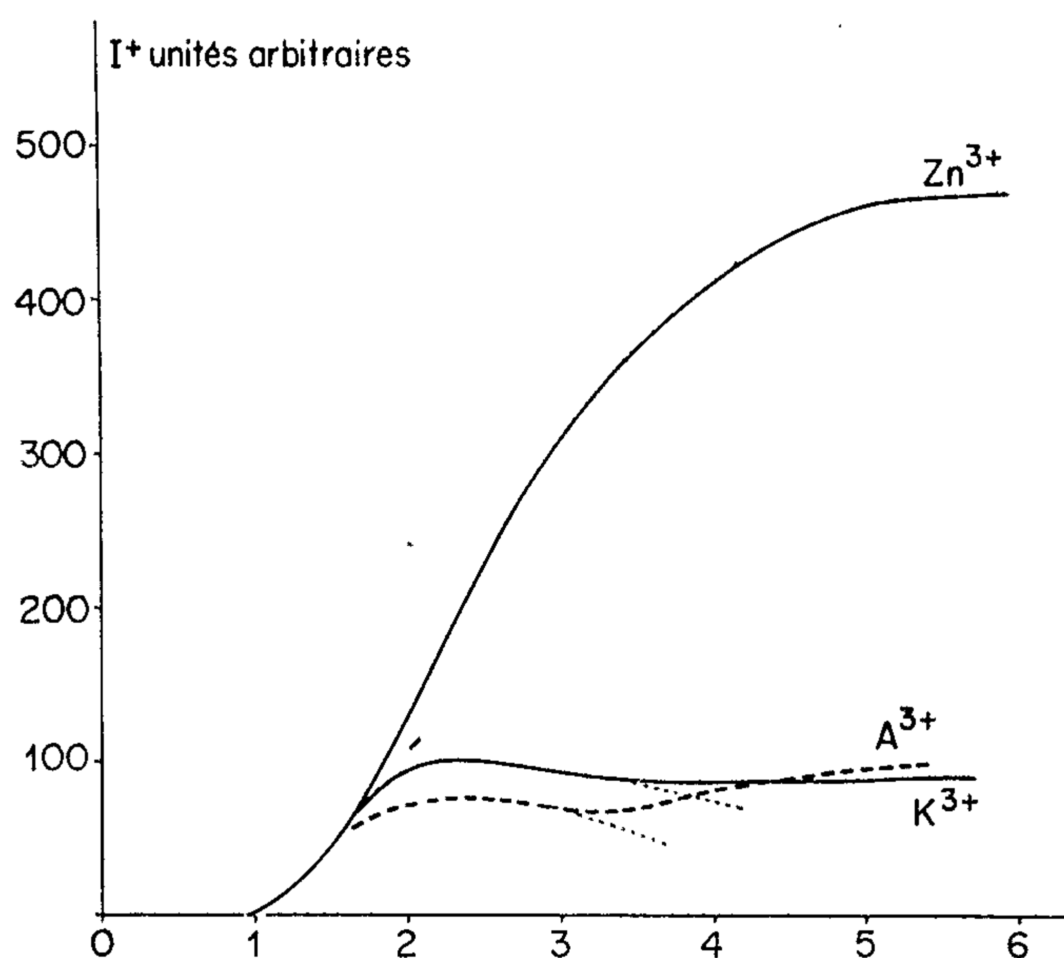


Fig. 2. — Comparaison des courbes d'ionisation de Zn^{3+} et K^{3+}. L'unité d'énergie est le potentiel d'ionisation de l'ion considéré. L'unité d'intensité est choisie de façon que les débuts des courbes se superposent approximativement. On a tracé sur le même graphique, à titre d'exemple la courbe d'ionisation de A^{3+}.

Si cette interprétation est exacte, l'abondance des ions Zn^{3+} doit être anormalement élevée par rapport à l'abondance usuelle des ions triplement chargés. C'est bien ce que nous avons observé.

Nous avons mesuré les abondances relatives (en nombre d'ions) à 500 V :

Zn^{+}	100 000	Zn^{4+}	535
Zn^{2+}	11 800	Zn^{5+}	65
Zn^{3+}	2 550		

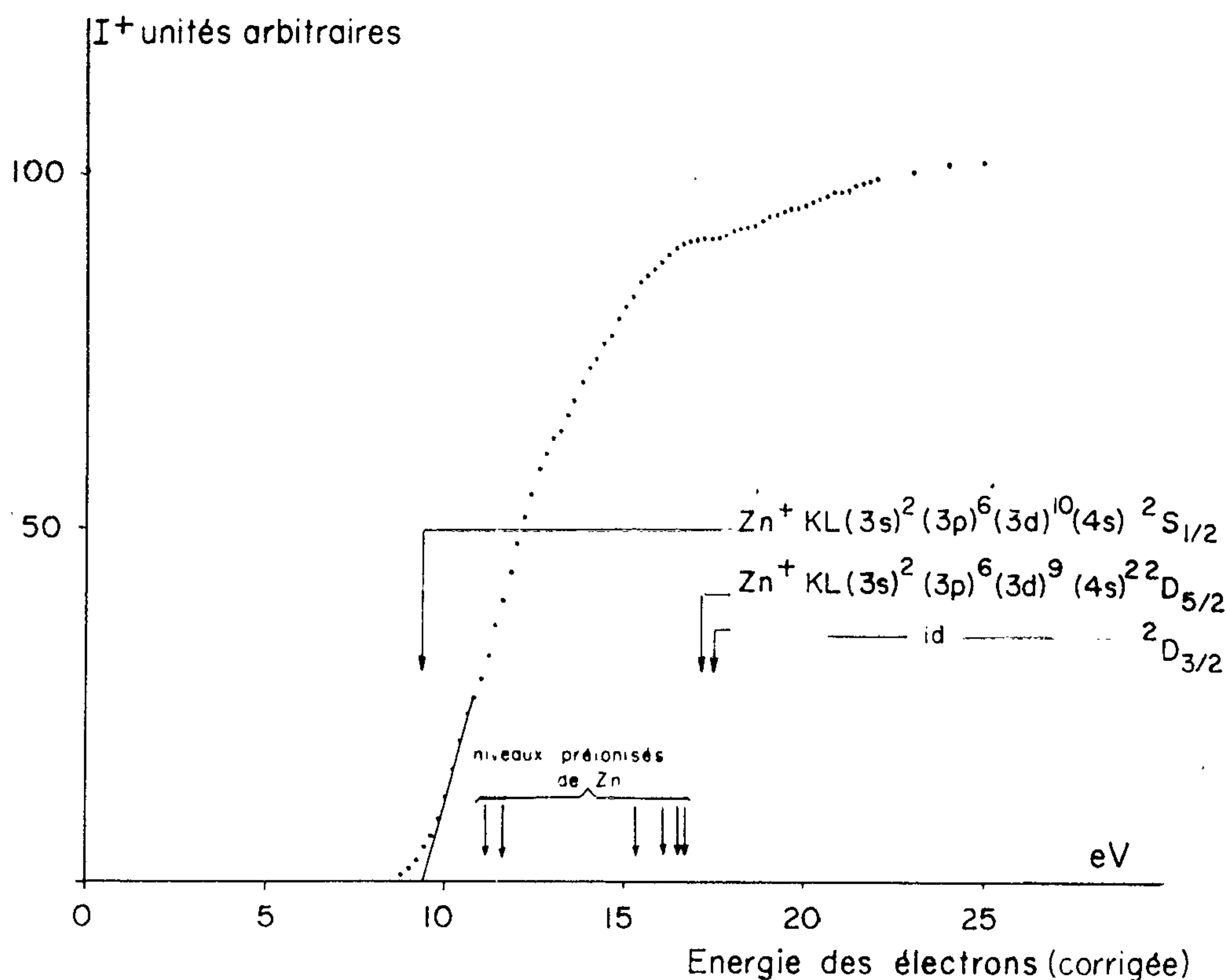


Fig. 3. — Courbe d'ionisation de Zn^{+}.
Détail du début de la courbe.

Si l'on compare ces nombres avec les abondances de A^{3+} et K^{3+} qui sont respectivement 600 et 627 ([4]), on voit que l'abondance de Zn^{3+} est environ quatre fois plus élevée, ce qui confirme l'existence d'un processus Auger important.

Il serait intéressant de déterminer si ce processus Auger apparaît au niveau de la couche M_{I} (140 eV) ou de la couche $M_{II,III}$ (89 eV), mais cela ne nous a pas été possible. Cette partie de la couche, voisine d'un point d'inflexion, n'est pas favorable à la mise en évidence des bris.

Remarques sur la courbe d'ionisation de Zn^{+} (*fig.* 3). — La courbe d'ionisation de Zn^{+} présente au voisinage de 17 eV un bris que nous avons

observé dans toutes les courbes que nous avons faites. Il s'agit probablement du deuxième potentiel d'ionisation correspondant à l'arrachement d'un électron $3d$ et qui, d'après les tables de Moore, se situe à 17,15 ou 17,5 eV suivant l'état final de l'ion (${}^2D_{5/2}$ ou ${}^2D_{3/2}$).

(*) Séance du 27 mai 1963.

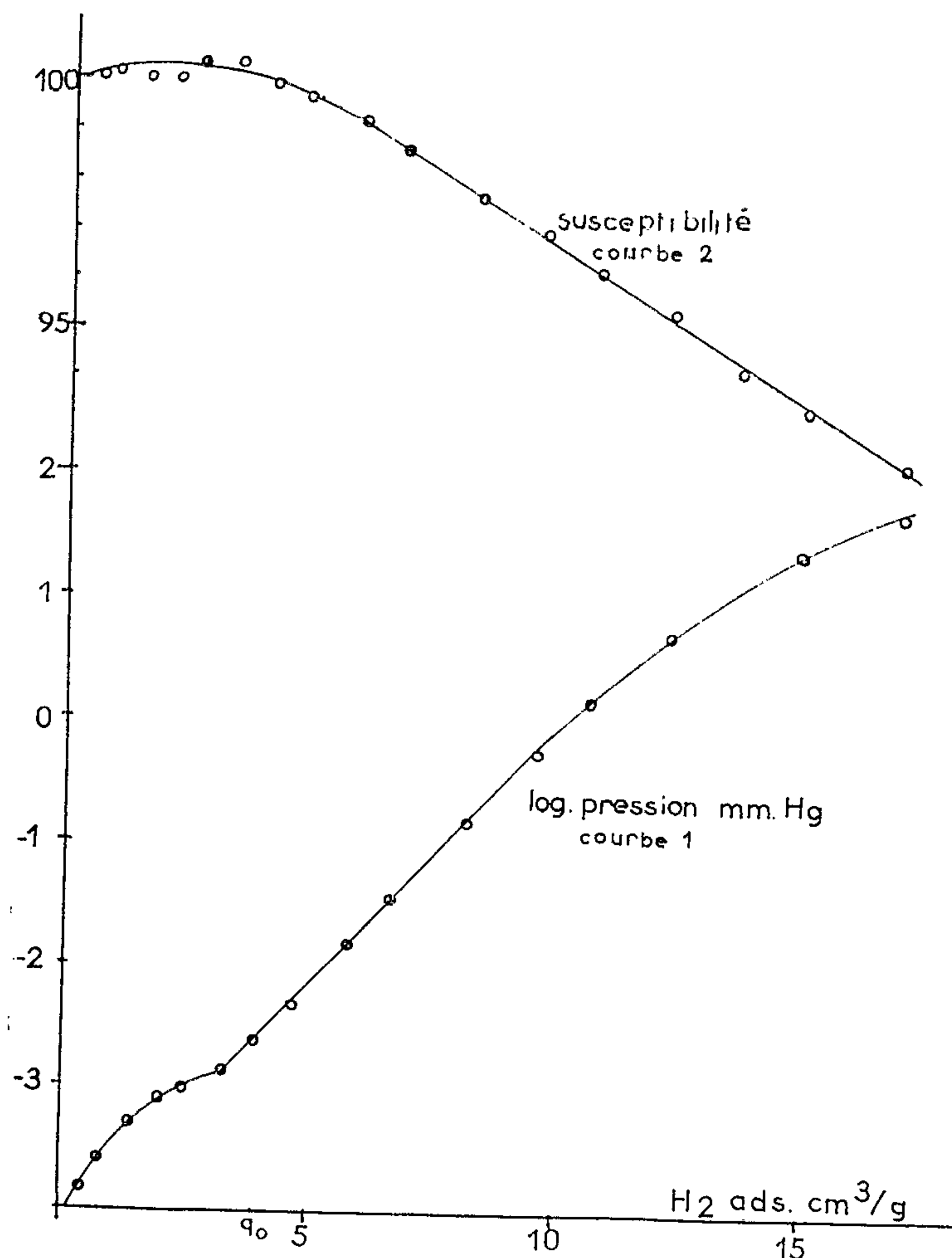
(1) R. E. Fox, *Advances in Mass spectrometry*, 1959, p. 397.
(2) R. E. Fox, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 200.
(3) F. Fiquet-Fayard, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 439.
(4) F. Fiquet-Fayard et Lahmani, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1050.
(5) Y. Kaneko, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 2288.
(6) Y. Cauchois, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 253.
(7) C. Moore, Circulaire N. B. S. n° 467, *Atomic Energy Levels*.

(*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par mesures magnétiques des différents états d'adsorption de l'hydrogène sur le nickel.* Note (*) de MM. **Guy Martin** et **René Gibert**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est généralement admis aujourd'hui que l'hydrogène est chimisorbé sur le nickel sous deux formes différentes ([1]). Cette conclusion résulte des mesures de potentiel de surface ([2]), des variations de conductivité de films de nickel ([3]), etc. Mais, les mesures de susceptibilité magnétique ([4]) n'ont montré jusque là aucun indice de ces différences.

Nous les avons reprises au moyen d'un appareil enregistreur original, qui évalue la susceptibilité réversible χ_r au moyen d'un champ alternatif faible. L'échantillon de nickel [catalyseur au nickel supporté par de la silice, préparé suivant une méthode normalisée ([5])] est dégazé à 350° sous vide pendant 4 h entre chaque adsorption, ce qui assure une parfaite reproductibilité des résultats.



L'hydrogène à 99,98 % est admis sur le catalyseur par incréments successifs, après passage dans un piège à air liquide. On suit la pression et la susceptibilité magnétique. Les résultats obtenus diffèrent suivant la température. A 25°C, ils sont traduits par les courbes de la figure 1 où l'on a porté sur un même graphique la valeur du logarithme décimal de la pression (courbe 1) et de la susceptibilité spécifique relative (courbe 2) en fonction de la quantité d'hydrogène ajoutée rapportée à 1 g de métal.

Les courbes accusent un changement d'allure très net au voisinage de l'abscisse 4 cm³. L'hydrogène fixé dans la région $q < q_0$ ne peut être désorbé par pompage à la température ordinaire, contrairement à l'hydrogène fixé dans la région $q > q_0$. L'allure de la courbe de pression aux faibles recouvrements s'interprète par l'effet des impuretés inadsorbables de l'hydrogène. On constate, en effet, que cette pression résiduelle est proportionnelle à la quantité d'hydrogène adsorbée, et inversement proportionnelle au volume mort.

Mais la courbe de susceptibilité montre une différence nette entre le comportement de l'hydrogène adsorbé dans l'état A ($q < 4$ cm³/g) dont l'effet magnétique est nul ou légèrement positif, et l'hydrogène adsorbé dans l'état C ($q > 4$ cm³) qui abaisse le magnétisme du métal, d'environ 0,56 % par centimètre cube et par gramme.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(¹) G. C. Bond dans *Catalysis by Metal* édité par Academic Press, Londres et New York, p. 95.

(²) J. C. P. Mignolet, *Rec. Trav. Chim.*, 74, 1955, p. 701.

(³) W. M. H. Sachter et G. J. H. Dorgelo, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 67, 195, p. 465.

(⁴) P. W. Selwood, *Proc. 2nd International congress on Catalysis*, éditions Technip, Paris, 2, 1960, p. 1795.

(⁵) Schuit de Boer, *Rec. Trav. Chim.*, 72, 1953, p. 909.

(Laboratoire de Chimie-Physique.
École Nationale Supérieure des Industries chimiques,
1, rue Grandville, Nancy.)

PHYSICO-CHIMIE. — *Spectre de la sonoluminescence ultraviolette de l'eau.*
Note (*) de Mme **Bogna Klarner** et M. **Robert-Olivier Prudhomme**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'intensité de la sonoluminescence visible passe par un maximum en fonction de la puissance ultrasonore. La position du maximum dépend de la nature du gaz dissous. Le spectre de la sonoluminescence ultraviolette paraît continu, ce qui infirmerait l'hypothèse d'une émission ultraviolette due à la recombinaison des radicaux libres au cours de la cavitation.

On sait que l'eau irradiée par les ultrasons devient faiblement luminescente (sonoluminescence) lorsque la puissance acoustique est suffisante pour provoquer la cavitation gazeuse. Depuis la découverte de ce phénomène, par Frenzel et Schultes (1), l'explication de son mécanisme a donné lieu à plusieurs hypothèses : microdécharges électriques, chimioluminescence, échauffement local, effet mécanochimique (2). Nous avons observé ce phénomène depuis les basses fréquences (18 kHz) jusqu'aux fréquences élevées (1 MHz). A des fréquences de l'ordre de 700 kHz à 1 MHz, l'intensité de la lumière émise, à puissance acoustique égale, dépend de la nature du gaz dissous. Nulle avec l'hydrogène, elle est très nettement plus intense en présence d'argon, de krypton ou de xénon qu'en présence d'air, d'azote ou d'oxygène (3). En 1952, l'un de nous, en collaboration avec Busso (4), a montré que cette sonoluminescence visible s'accompagnait d'une émission ultraviolette. Cette dernière a pu être mise en évidence grâce à l'emploi des photocathodes à iodure de cuivre imaginées par Audubert (5). La sensibilité spectrale de ces instruments s'étend de 2 600 à 2 000 Å. L'étude de cette sonoluminescence ultraviolette en fonction de la nature des gaz dissous nous a donné des résultats comparables à ceux obtenus pour la sonoluminescence visible (6).

Ces expériences sont en faveur de l'hypothèse des microdécharges électriques à l'intérieur des bulles de cavitation. Cependant, nous avions avec Audubert émis l'hypothèse que la sonoluminescence ultraviolette pourrait en partie être due à la recombinaison des radicaux libres pour former l'eau oxygénée. Dans ce cas, le spectre de l'émission présenterait des discontinuités. D'autre part, étant donné la sensibilité spectrale des photocathodes à iodure de cuivre, nous n'avions pas exploré la région s'étendant de 4 000 à 2 600 Å. Ces deux raisons nous ont incités à obtenir le spectre ultraviolet de la sonoluminescence.

I. Techniques.

Les ultrasons sont produits par un générateur à quartz piézoélectrique (S. C. A. M.). La fréquence utilisée est de 790 kHz. La puissance acoustique atteint à son maximum 7 W/cm², soit 140 W totaux. L'eau en expérience est contenue dans une cloche à fenêtre de quartz (*fig.* 1) déjà décrite (6). Son niveau dépasse d'environ 2 cm celui de la fenêtre. Pour opérer en présence de gaz autres que l'air, nous avons pratiqué des dégazages, par

ébullition sous vide, et des regazages successifs avec le gaz choisi. La lumière sortant de la fenêtre tombe sur un photomultiplicateur sensible jusqu'à 1900 Å (Dario, 51 U. V. P.). Celui-ci est relié à une alimentation à haute tension stabilisée et, après amplification du courant de sortie, un galvanomètre permet de lire des intensités en fonction du flux lumineux arrivant sur la photocathode.

2. Résultats. — Avant de tenter une étude spectrale de l'émission, nous avons voulu voir l'influence de quelques facteurs :

a. Intensité de l'émission en fonction du temps. — Nous avons étudié le flux lumineux visible en fonction du temps d'ultrasonnation de l'eau, en présence de deux gaz à sonoluminescence d'intensités très différentes : l'air et le krypton. La lumière est reprise à la sortie de la fenêtre de la

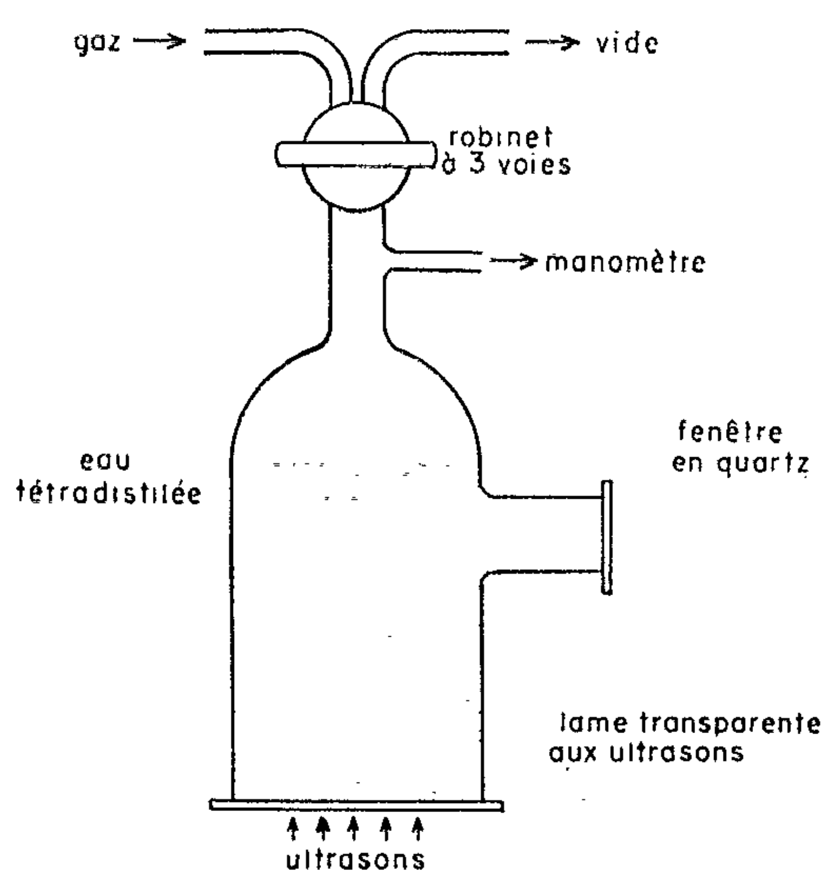


Fig. 1.

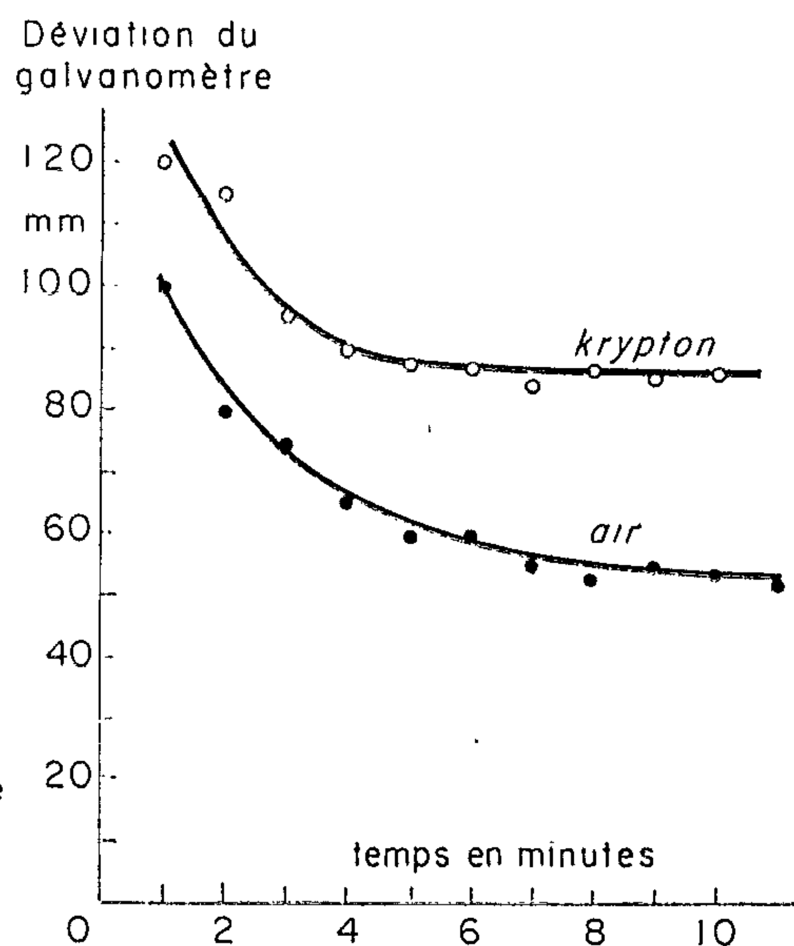


Fig. 2.

cloche par une lentille de verre et est focalisée sur le photomultiplicateur. Les résultats sont représentés par les courbes de la figure 2 dans lesquelles l'intensité de la lumière est portée en ordonnées (déviations du galvanomètre relié au photomultiplicateur) et le temps en abscisses. On y voit qu'après une diminution rapide de la luminescence, celle-ci atteint une valeur constante après quelques minutes. Ce phénomène est vraisemblablement dû à un équilibre gaz dissous/gaz surnageant, équilibre qui se stabilise après un certain temps. Ces courbes intéressant l'émission visible sont tout à fait semblables à celles qui ont été obtenues dans la région ultraviolette 2 600-2 000 Å [6]. Ces résultats préliminaires montrent qu'on ne peut faire de mesures valables qu'après au moins 10 mn d'ultrasonnation de l'eau.

b. Intensité de l'émission en fonction de la puissance ultrasonore pour différents gaz. — Le dispositif utilisé est le même que dans l'étude précédente. Nous avons mesuré la sonoluminescence en faisant varier la puis-

sance acoustique, ceci pour différents gaz : air, oxygène, azote, argon, krypton. Les courbes de la figure 3 représentent la moyenne de plusieurs expériences. On y remarque tout d'abord que pour tous les gaz utilisés, l'intensité de l'émission passe par un maximum en fonction de la puissance ultrasonore (portée en abscisses et évaluée en volts × ampères du courant excitant le quartz). Ce maximum est différent pour chaque gaz, sauf pour l'argon et le krypton. Ceci a pour conséquence que pour trois gaz comme l'air, l'azote, l'oxygène, on peut trouver des différences dans

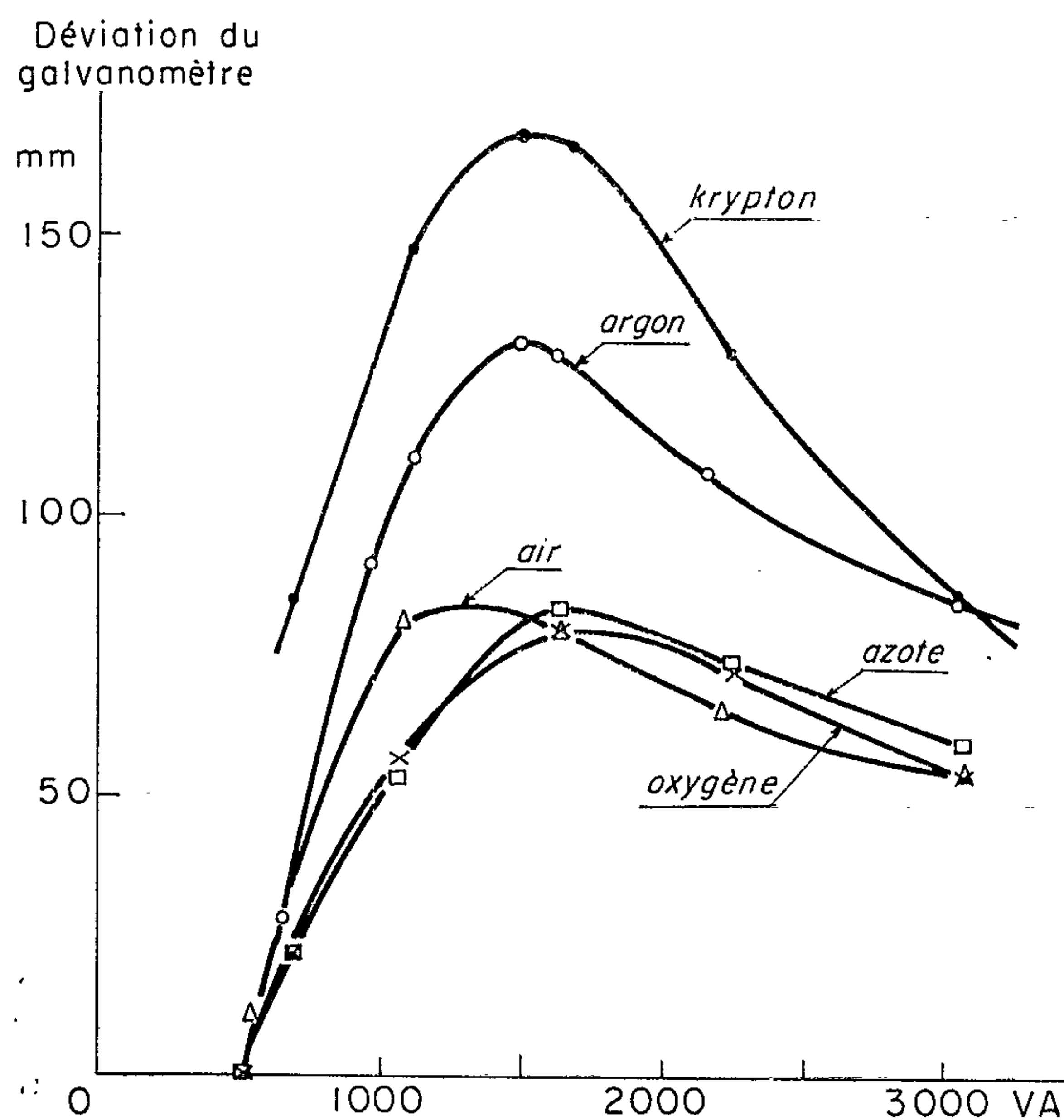


Fig. 3.

l'ordre de grandeur des luminescences suivant la puissance acoustique à laquelle on travaille. Certains auteurs [(7), (8)] ont trouvé des courbes analogues pour la formation de l'eau oxygénée par les ultrasons en fonction de la puissance acoustique. Comme nous pensons que la sonoluminescence et les actions chimiques des ultrasons vont de pair, ce fait peut, peut-être, expliquer en partie les divergences qu'on trouve entre les différents auteurs au sujet des quantités d'eau oxygénée formée en présence d'air, d'azote ou d'oxygène. De plus, on voit que l'argon et le krypton provoquent des sonoluminescences beaucoup plus intenses que celles observées en présence des gaz usuels. Nous avions déjà remarqué ce phénomène pour l'émission ultraviolette entre 2 600 et 2 000 Å. En admettant le parallélisme entre la sonoluminescence et les actions chimiques, cela corrobore le fait que nous avons toujours trouvé avec notre dispositif,

des quantités d'eau oxygénée plus grandes en présence d'argon et de krypton qu'en présence des autres gaz. Par contre, avec l'hydrogène, le photomultiplicateur ne nous a donné aucune réponse; parallèlement, on observe, en général, pas d'actions chimiques avec ce gaz.

Répartition spectrale de l'émission ultraviolette. — Nous avons opéré sur l'eau tétradistillée en présence de krypton, ce gaz donnant une forte sonoluminescence tant dans le visible que dans l'ultraviolet. La puissance ultrasonore a été choisie de façon à se trouver au maximum de l'émission visible. La fenêtre de quartz de la cloche est placée devant la fenêtre d'entrée d'un monochromateur de grande puissance à optique de quartz (Jobin et Yvon). La photocathode du photomultiplicateur jouxte la fente de sortie. Les fentes ont une ouverture de 2 mm. Pour connaître la répartition spectrale énergétique, nous avons comparé les brillances obtenues dans ces expériences avec celles d'une lampe à hydrogène dont la répartition spectrale énergétique était connue. Dans ces conditions, nous avons trouvé que l'intensité de l'émission croissait régulièrement de 4 000 à 2 300 Å, sans présenter apparemment de discontinuités. Ce résultat est à rapprocher de celui trouvé par Srinivasan et Holroyd ([9]). Les photocathodes à iodure de cuivre qui sont sensibles entre 2 600 et 2 000 Å nous avaient montré l'existence d'un rayonnement dans cette région. Par recoupement, avec les expériences ci-dessus, on peut dire que le passage d'un faisceau ultrasonore dans l'eau provoque, en plus de la sonoluminescence visible, l'émission d'un rayonnement ultraviolet allant de la fin du visible jusqu'à au moins 2 000 Å. Le spectre de ce rayonnement paraît continu et son intensité va en croissant vers les courtes longueurs d'onde. Si l'origine de la sonoluminescence ne peut être déterminée par ces expériences, elles sont compatibles avec l'hypothèse des microdécharges électriques à l'intérieur des bulles de cavitation. Par contre, le fait d'obtenir un spectre ultraviolet apparemment, sans discontinuité n'est pas en faveur d'une émission due à la recombinaison des radicaux libres pour donner l'eau oxygénée.

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) H. Frenzel et H. Schultes, *Z. Physik. Chem.*, 27 B, 1934, p. 421.
([2]) P. Jarman, *Sc. Progress*, 184, 1958, p. 632; *Proc. Phys. Soc.*, 73, 1959, p. 628.
([3]) R.-O. Prudhomme, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 318.
([4]) R.-O. Prudhomme et R.-H. Busso, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1486.
([5]) R. Audubert et Van Doormal, *Comptes rendus*, 200, 1934, p. 289; *Contribution à l'étude de la structure moléculaire*, Desoër, Liège, 1947, p. 262-274.
([6]) R.-O. Prudhomme et Th. Guilmart, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 336.
([7]) M. Degrois et B. Badillan, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 837.
([8]) M. Haissinsky, R. Klein et P. Rivayrand, Publication du Laboratoire Curie, Paris, 1962.
([9]) D. Srinivasan et L. V. Holroyd, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 446.

(*École Polytechnique, Varsovie* et *Institut Pasteur, Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE.—*Recherches sur la cinétique d'oxydation de cristaux uniques de cuivre aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Marcel Perdereau** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour des températures élevées, vers 900°C, Bénard et Talbot ([1]) ont observé par oxydation de plaquettes monocristallines de cuivre à la thermobalance Chevenard des vitesses de réaction qui se classent dans l'ordre suivant en fonction de l'orientation (210) > (110) > (111) > (100). Cette anisotropie de réaction à haute température dans des conditions où s'établit un régime parabolique, preuve ici d'une diffusion ionique à travers l'oxyde, paraissait difficile à interpréter, les oxydes formés à la surface du métal étant cubiques. Les travaux sur la diffusion, en particulier ceux effectués ces dernières années par Laurent et Bénard ([2]) dans le cas de solides ioniques ont, en effet, montré sans ambiguïté que la diffusion devrait dans ce cas être isotrope. Nous nous sommes donc proposé de reprendre cette question en mettant à profit les nombreux perfectionnements techniques apportés dans la qualité de préparation des échantillons depuis les premiers travaux de Bénard et Talbot qui avaient fait œuvre de pionniers dans ce domaine.

Dans la plupart de nos expériences, les échantillons étaient constitués de plaquettes monocristallines de cuivre pur à 99,999 % de dimensions $1 \times 0,5 \times 0,05$ cm. Ils subissaient, après un léger polissage aux papiers abrasifs sous l'eau, un polissage électrolytique soigné sur les deux faces, qui permettait d'éliminer la couche écrouie superficielle. Les mesures cinétiques étaient effectuées à l'aide d'une balance Mac Bain, l'échantillon se trouvant suspendu verticalement par un long fil de silice qui le relie au ressort de la balance en silice fondue. Après le préchauffage de l'échantillon dans l'enceinte réactionnelle, sous un vide de quelques 10^{-6} mm de mercure à la température à laquelle doit s'effectuer l'oxydation, le gaz d'attaque est admis dans l'enceinte et la pression maintenue, parfaitement stable, à l'aide d'une introduction contrôlée de gaz. Les prises de poids par unité de surface $\Delta m/s$ en fonction du temps sont reproductibles avec un écart inférieur à ± 5 % d'une expérience à l'autre. La cause principale de cette erreur est la mesure de la surface de l'échantillon.

Après oxydation, la nature et le degré d'orientation des oxydes formés à la surface du cuivre ont été étudiés par rayons X et la diffraction électronique par réflexion. Les diverses conditions expérimentales choisies, ainsi que la nature des oxydes formés sont résumées dans le tableau ci-après.

Remarquons que les conditions des expériences (*a*) correspondent à la formation de Cu_2O seul et celles des expériences *b*, *c*, *d*, à la formation de $Cu_2O + CuO$. La couche de CuO à la surface externe de l'oxyde reste d'épaisseur faible. Des coupes effectuées sur les échantillons après oxy-

dation ont montré la parfaite compacité de l'oxyde formé et son excellente adhérence au métal.

	a.	*b.*	*c.*	*d.*
Température (°C)	850	850	850	900
Pression	2 mm Hg de O_2	2 cm Hg de O_2	Atmosphérique d'air	Atmosphérique d'air
Couleur de la surface extérieure de l'oxyde.......	Rouge	Noir	Noir	Noir
Nature des oxydes formés...	Cu_2O seul	$Cu_2O + CuO$	$Cu_2O + CuO$	$Cu_2O + CuO$

Les courbes cinétiques obtenues dans les conditions *a*, *c*, *d*, en portant $\Delta m/s$ en mg/cm² en fonction du temps, sont indiquées dans les figures *a*, *c*, *d*. Une courbe analogue, qui n'est pas reproduite dans cette

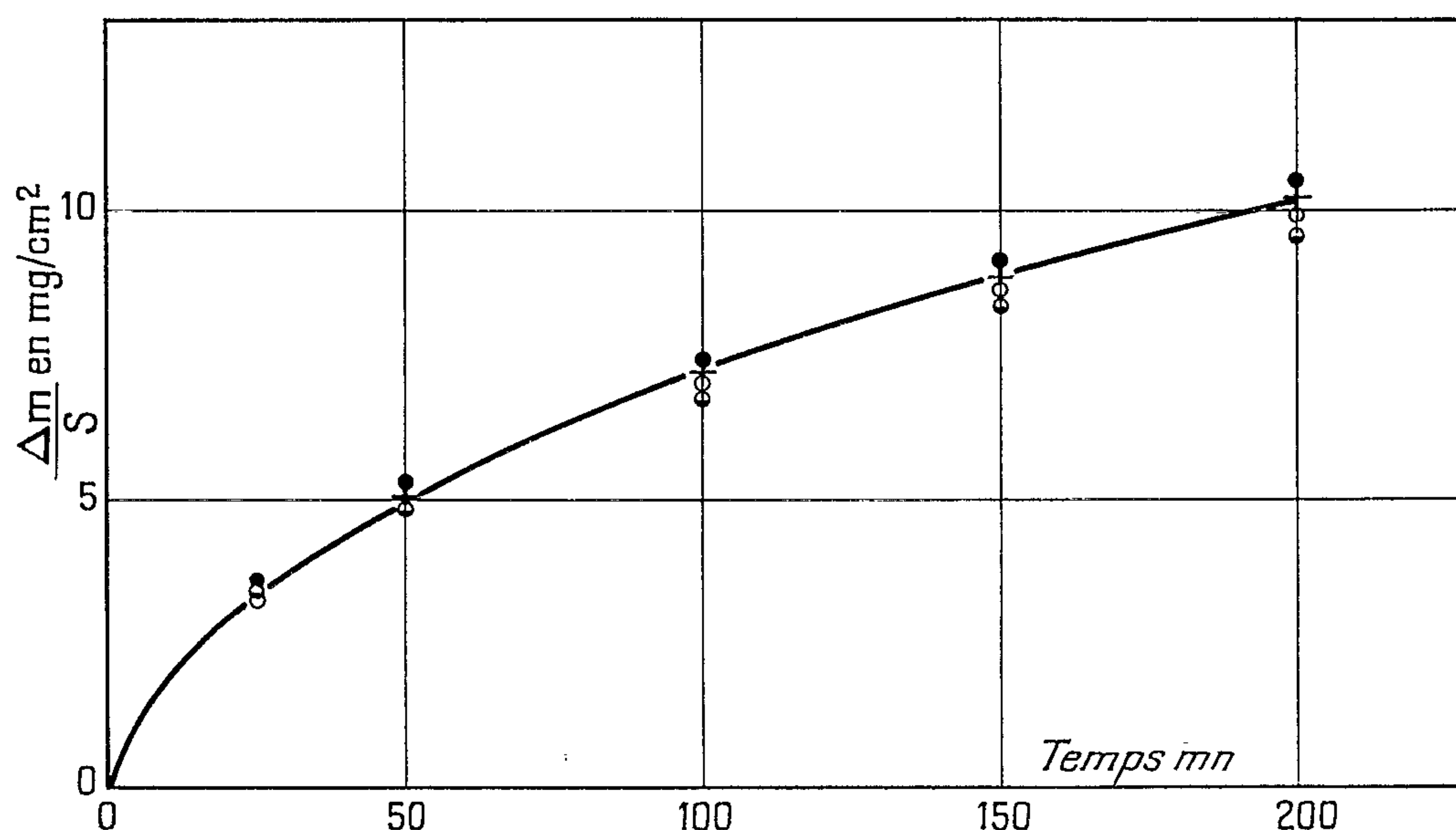


Fig. *a*. — Cinétique de formation de Cu_2O à 850°C.

Note, a été également obtenue dans les conditions *b*. L'ensemble de nos résultats montre de façon nette qu'il n'existe pas d'anisotropie réactionnelle dans les conditions expérimentales particulières que nous avons choisies, soit que Cu_2O se forme seul, soit qu'on ait coexistence des deux oxydes Cu_2O et CuO avec une prédominance de Cu_2O. Ceci est bien en accord avec les études sur la diffusion dans les réseaux cubiques. De plus, comme dans chaque cas *a*, *b*, *c* ou *d*, nous avons effectué, à titre de comparaison, l'oxydation d'un échantillon de cuivre pur polycristallin qui a donné des résultats de vitesse d'oxydation identiques à ceux des monocristaux; nous pouvons conclure que la diffusion en volume dans l'oxyde doit l'emporter nettement à ces températures sur la diffusion intergranulaire.

La différence de nos résultats avec ceux des recherches antérieures ([1]) nous a paru *a priori* pouvoir résulter de trois causes principales : la pureté du métal, la mise à température des échantillons et l'épaisseur du métal.

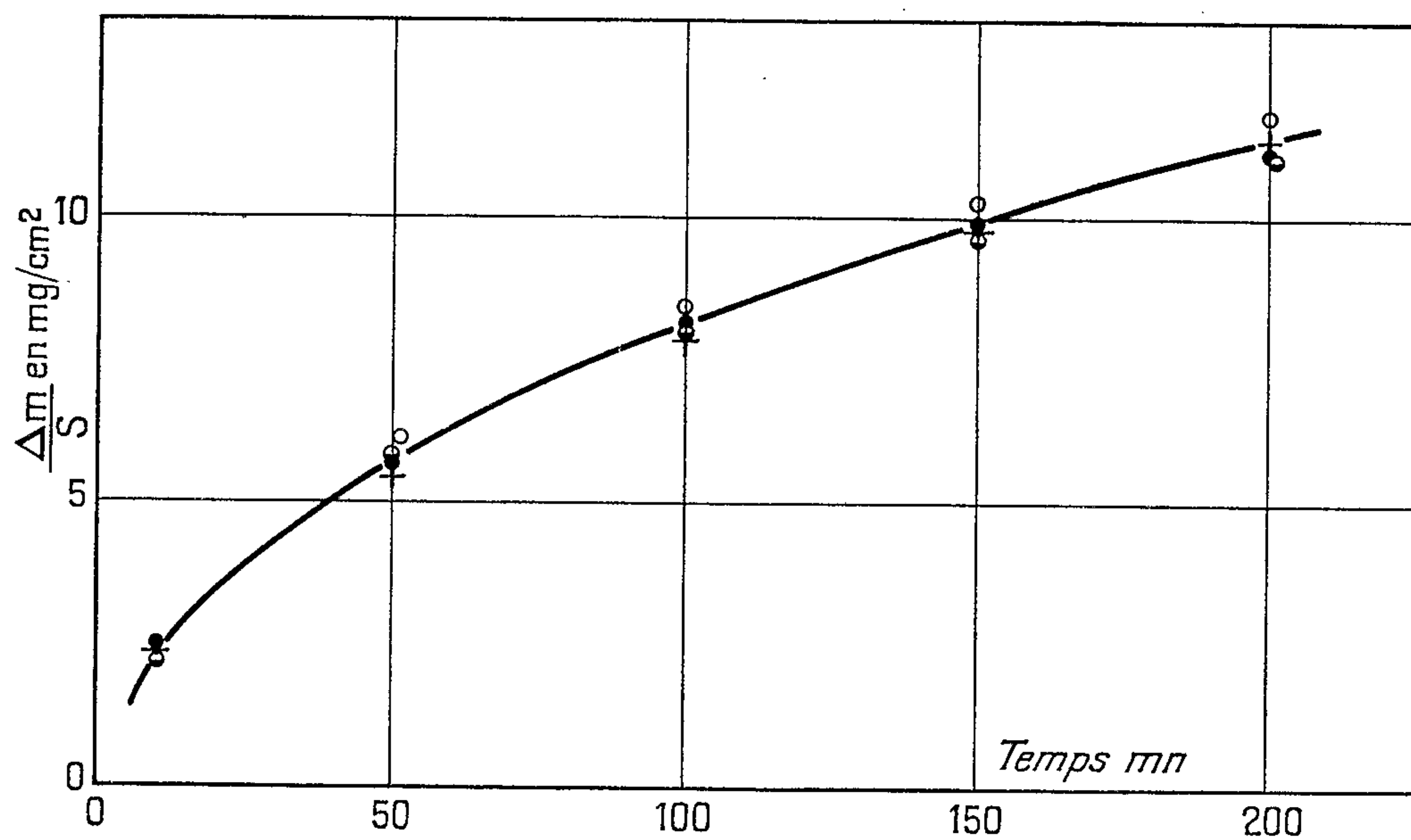


Fig. *c*.

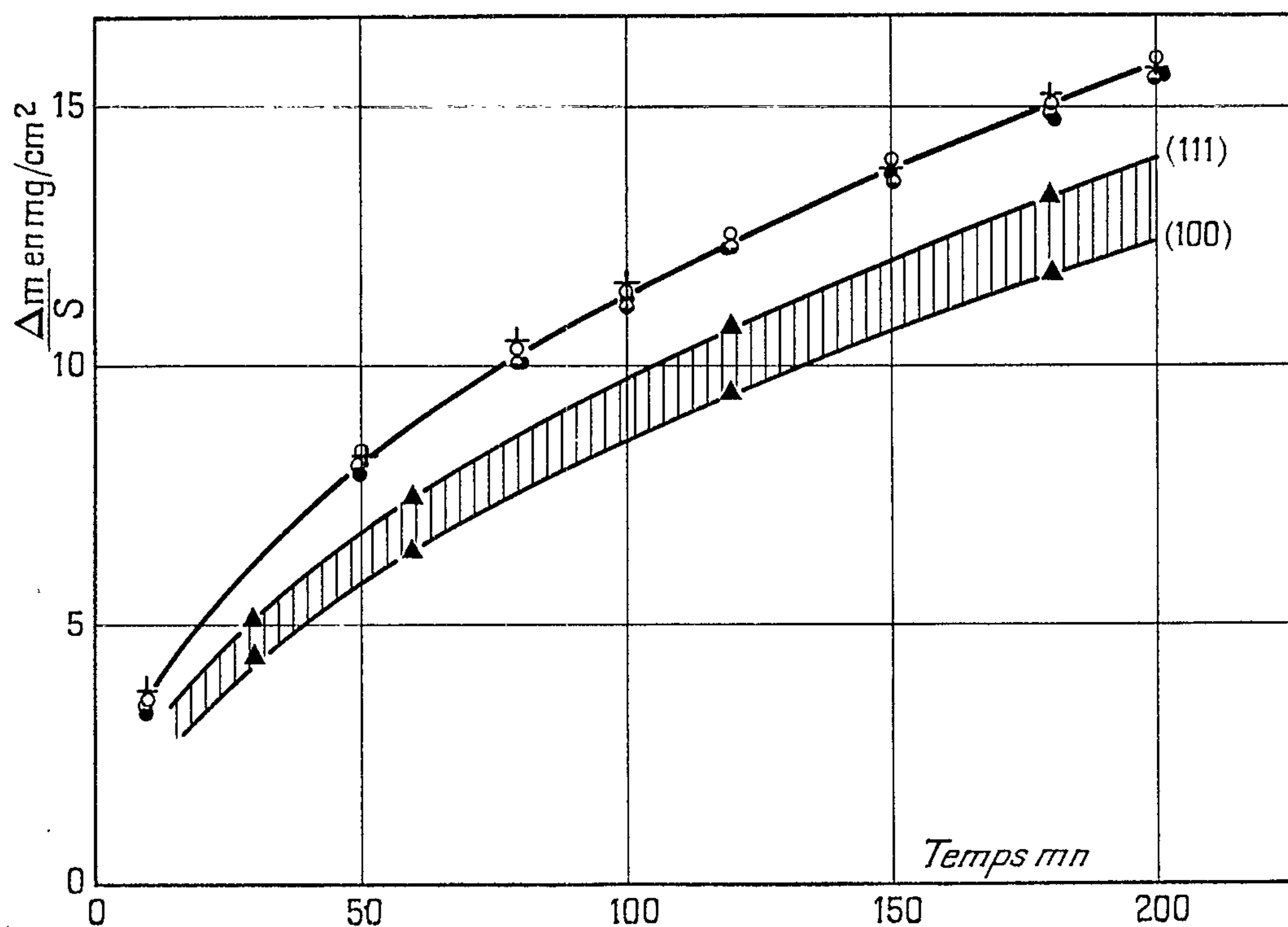


Fig. *d*. — Les triangles correspondent aux résultats des recherches antérieures ([1]).

En ce qui concerne la pureté, nous n'avons pas observé de différences sensibles de vitesse d'oxydation dans notre appareillage avec du cuivre O. F. H. C. utilisé par Bénard et Talbot et du cuivre pur à 99,999 %. Une mise progressive en température, qui était nécessaire à la thermobalance Chevenard pour les oxydations à la pression atmosphérique, réalisée avec les conditions de notre appareillage, a eu pour effet de décaler de la même façon toutes les courbes cinétiques correspondant aux monocristaux ou au métal polycristallin, mais celles-ci restent superposées.

L'épaisseur des échantillons utilisés antérieurement (1) était de 2 mm alors que nous avons dû nous limiter à 0,3 mm avec les ressorts qui étaient à notre disposition. Il nous paraît très vraisemblable que pour une épaisseur de 2 mm l'adhérence de l'oxyde au métal ait pu dépendre de la face cristalline utilisée, par suite des différences de coefficients de dilatation de l'oxyde et du métal lors de la mise en température dans l'air à la pression atmosphérique. En effet, le degré d'orientation épitaxique de l'oxyde sur le métal est à coup sûr fonction de la face oxydée. C'est ainsi que dans les expériences où Cu_2O se forme seul on constate que l'oxyde reste pratiquement toujours monocristallin sur la face (311) lorsque l'oxydation progresse au cours du temps alors que ceci n'est plus le cas avec d'autres plans. Il paraît donc vraisemblable que l'adhérence de l'oxyde au métal dépend de la face cristalline utilisée avec des échantillons épais.

En définitive, il est possible de conclure, pensons-nous, à l'isotropie d'oxydation du cuivre à haute température si l'on a pu éviter toute perturbation au niveau de l'interface métal-oxyde.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) J. BÉNARD et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 411.

(2) J. F. LAURENT et J. BÉNARD, *J. Phys. Chim. Solides*, 3, 1957, p. 7.

(*E. N. S. C. S.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e, *et Faculté des Sciences de Reims.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination de l'anisotropie de résistivité électrique de l'uranium α à 18° C.* Note (*) de MM. **Jacques Pascal**, **Jean Morin** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mesures de résistivité électrique à 18°C de 18 plaquettes monocristallines d'uranium α d'orientation différente, ont permis de déterminer les résistivités principales relatives aux axes [100], [010], [001]. Les valeurs obtenues confirment une forte anisotropie de résistivité électrique, la valeur minimale étant attachée à la direction [010].

L'uranium α de symétrie cristalline orthorhombique, stable au-dessous de 663°, présente une forte anisotropie qui apparaît en particulier dans sa dilatation. Il importait de connaître si la résistivité électrique se révélait sensible à cette anisotropie, étant donné son rôle joué pour évaluer le degré de pureté des métaux.

Pour un métal anisotrope, la linéarité entre le champ électrique $\vec{E}$ et le courant $\vec{I}$ s'écrit

$$(1) \qquad i_m = \sum_n \sigma_{mn} E_n \qquad (m \text{ et } n = 1, 2, 3).$$

La conductibilité électrique étant décrite par le tenseur symétrique du second ordre des σ_{mn}.

Le choix des axes principaux de la maille orthorhombique comme axes de coordonnées permet, du fait de la symétrie du cristal de réduire le tenseur à ses éléments diagonaux,

$$\sigma_{mn} = 0 \qquad \text{pour} \quad m \neq n,$$

$$i_{[100]} = \sigma_{[100]} \cdot E_{[100]}, \qquad i_{[010]} = \sigma_{[010]} \cdot E_{[010]}, \qquad i_{[001]} = \sigma_{[001]} \cdot E_{[001]},$$

$\sigma_{[100]}$, $\sigma_{[010]}$, $\sigma_{[001]}$ étant les conductibilités principales relatives aux axes principaux.

Il est possible d'écrire la relation scalaire entre le champ électrique E appliqué parallèlement à une direction quelconque du cristal et le courant i relatif à cette direction, c'est-à-dire la projection du vecteur courant sur cette direction (*fig.* 1)

$$(2) \qquad i = E[\sigma_{[100]} \cos^2\psi \sin^2\varphi + \sigma_{[010]} \sin^2\varphi \sin^2\varphi + \sigma_{[001]} \cos^2\varphi],$$

ψ et φ étant les angles qui définissent la direction donnée par rapport aux axes principaux.

La conductivité électrique relative à la direction (ψ, φ) est donc $i = \sigma E$, avec

$$(3) \qquad \sigma = \sigma_{[100]} \cos^2\psi \sin^2\varphi + \sigma_{[010]} \sin^2\psi \sin^2\varphi + \sigma_{[001]} \cos^2\varphi.$$

Pour atteindre ces conductibilités principales, les résistivités de plaquettes (80 × 4 × 0,6 mm) monocristallines d'orientation variable ont été mesurées.

Chaque mesure fournit une équation linéaire de type (3) à trois inconnues. Les trois conductibilités principales sont donc les solutions d'un système de n équations linéaires à trois inconnues (n étant le nombre de déterminations de conductibilité relatives à chaque plaquette monocristalline).

La structure monocristalline est obtenue par le changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ que subit chaque plaquette scellée sous vide en tube de silice et traversant un gradient thermique de l'ordre de 80°/cm au voisinage de 663° ([2]). La vitesse de passage à travers le gradient est 0,8 cm/h.

Les monocristaux ainsi obtenus sont polygonisés. Les sous-joints de polygonisation sont sensiblement parallèles à l'axe de l'échantillon et séparent des sous-grains allongés dont la désorientation relative est de l'ordre de quelques degrés.

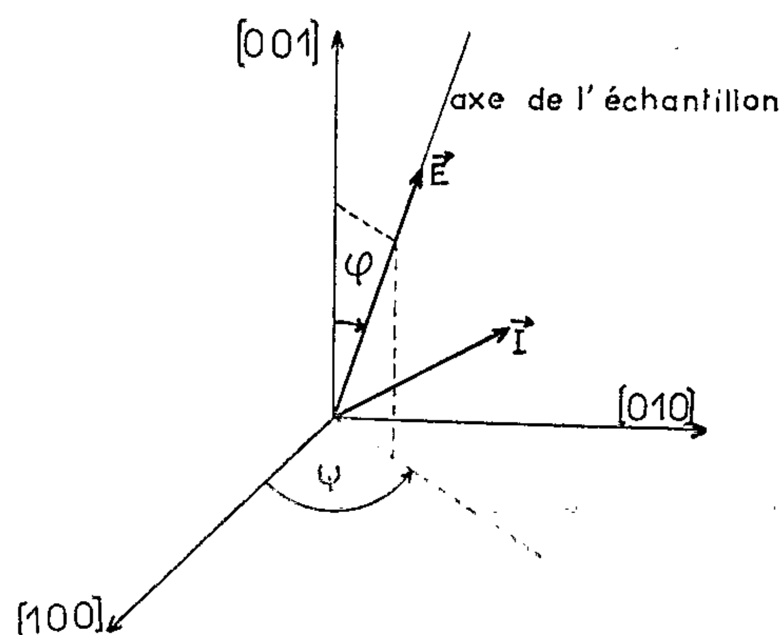


Fig. 1.

Les mesures de résistances sont faites au pont double de Kelvin. On mesure la résistance de la partie de plaquette comprise entre deux contacts assurés par des couteaux en carbure de tungstène.

Ces résistances sont comprises entre 4.10^{-4} et 5.10^{-3} Ω.

L'emploi d'une résistance étalon de 10^{-3} Ω permet d'effectuer ces mesures avec une précision supérieure ou égale à 2.10^{-3}.

Cependant, les mesures des dimensions de la partie utile de chaque plaquette introduisent une erreur relative supplémentaire de 2 %. De plus, la mesure des angles (ψ et φ) qui définissent l'orientation de chaque monocristal est faite à 3 % environ. Cette précision médiocre étant due principalement à la polygonisation de chaque monocristal.

Au total l'erreur théorique des déterminations des résistivités principales est de l'ordre de 5 %.

Les résistivités électriques de 18 monocristaux d'uranium ont été déterminées à 18 % C ± 0,5°C.

L'ensemble de ces mesures est représenté sur la figure 2 sur laquelle sont portées, d'une part l'orientation de l'axe de chaque plaquette par rapport aux trois axes principaux; d'autre part, la valeur moyenne des résistivités relatives à ces axes.

Les équations linéaires des conductibilités principales obtenues pour chaque détermination de conductibilité relative à une direction déterminée [*voir*, ci-dessus, équation (3)] sont groupées en système de trois équations. Chaque système fournit une valeur de trois résistivités principales (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

Résistivités principales à la température de 291° K.

Échantillons.	En μΩ/cm suivant les directions.		
	[100].	[010].	[001].
1, 2, 3	41,9	25,2	31,9
4, 5, 6	39,7	25,2	31,4
7, 8, 9	37,7	25,5	32,1
10, 11, 12	40,5	25	33,5
13, 14	–	25,6	31,4
15, 1, 2	45	24,6	32,3
7, 6, 12	39,2	24,9	32,1
6, 12, 16	38,5	25,5	31,6

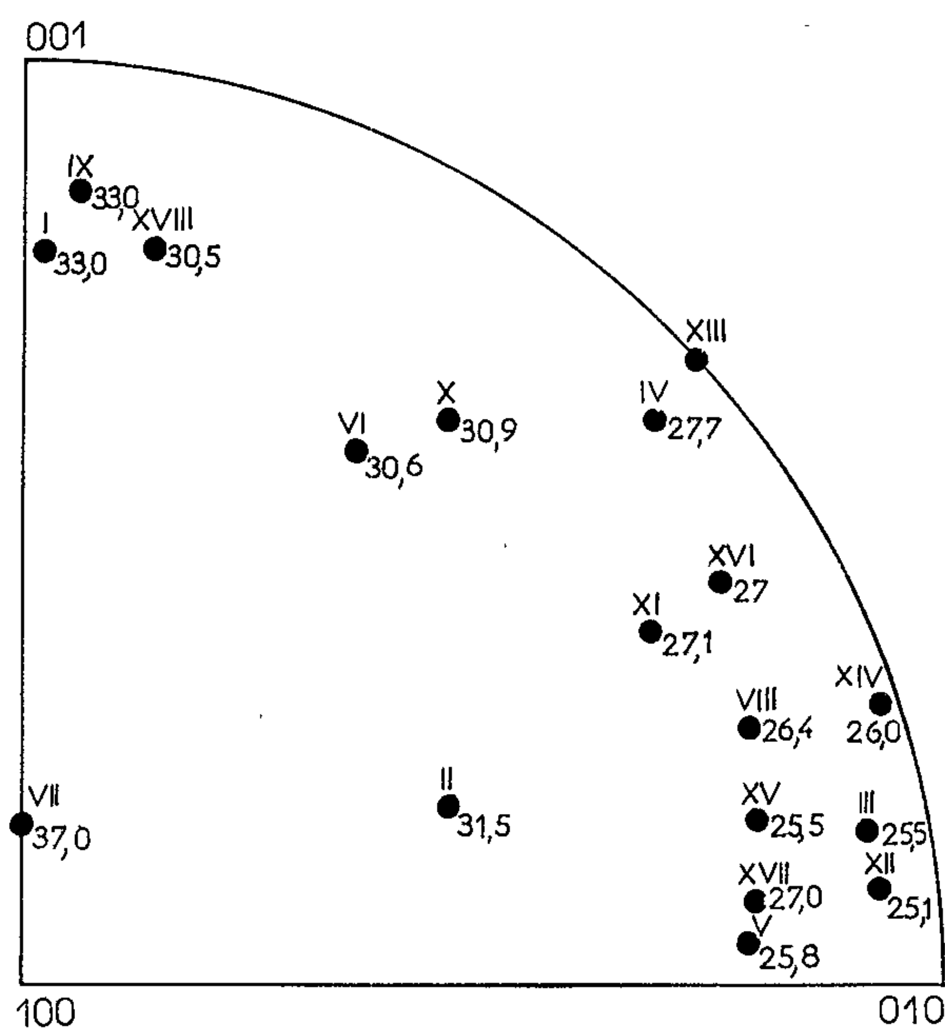


Fig. 2.

L'ensemble des conductibilités principales ainsi obtenues conduit aux valeurs suivantes :

TABLEAU II.

	[100].	[010].	[001].	Observations.
Valeurs moyennes obtenues.	41 à 10 %	25,1 à 2 %	32 à 4 %	–
Valeurs données par G. Berlincourt	39,4 ± 10 %	25,5 ± 5 %	26,2 ± 10 %	Mesures effectuées sur un monocristal à 273° K

La dispersion expérimentale des déterminations des résistivités principales est inférieure ou égale à l'erreur théorique prévue de 5 % pour les directions [001] et [010], mais égale à 10 % pour la direction [100]. Ceci s'explique par le fait que peu de monocristaux formés par changement de phase ont une direction proche de [100].

Ces résultats confirment la forte anisotropie de résistivité électrique suggérée par les premières données de G. Berlincourt ([1]). Ils révèlent cependant une différence plus sensible entre les conductibilités principales relatives aux axes [001] et [010] comme peut le laisser prévoir la nature particulière de la liaison suivant l'axe [010].

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) G. Berlincourt, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 969.

([2]) R. W. Cahn, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 176; D. Calais, *Thèse*, Paris, 1960.

(Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines de Paris.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Analyse calorimétrique de la radiopolymérisation de l'acrylonitrile solide.* Note (*) de MM. **René Bensasson** et **Ary Dworkin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude calorimétrique de la radiopolymérisation de l'acrylonitrile solide permet de distinguer la réaction qui a lieu sous irradiation, de celle qui a lieu après irradiation, au cours du réchauffement, depuis la température d'irradiation jusqu'à la température de fusion.

Un des problèmes majeurs non encore résolus dans l'étude de la radiopolymérisation en phase solide conduite au-dessous de la température ambiante, est la détermination du rendement en polymère dans le monomère congelé, en particulier au cours de l'irradiation. En effet, la séparation du polymère est toujours effectuée après un réchauffement préalable du monomère congelé, ce qui provoque en général, et en particulier dans le cas de l'acrylonitrile (AN), une réaction de post-polymérisation [([1]) à ([5])]. Pour connaître la part du post-effet dans le rendement global de la réaction, nous avons procédé à une étude calorimétrique (mesure des chaleurs spécifiques) de la radiopolymérisation de l'acrylonitrile solide, au cours de l'irradiation et après l'irradiation. Une étude préalable avait montré que l'acrylonitrile solide monomère possède une transition de phase à — 113°C ([6]). Le calorimètre déjà décrit ([6]) contenait 10 g de monomère, il était immergé dans l'azote liquide et irradié par un faisceau vertical de rayons X produit par un accélérateur d'électrons réalisé au laboratoire ([7]) et fonctionnant dans nos expériences sous 1,7 MeV et 700 μA ([3]).

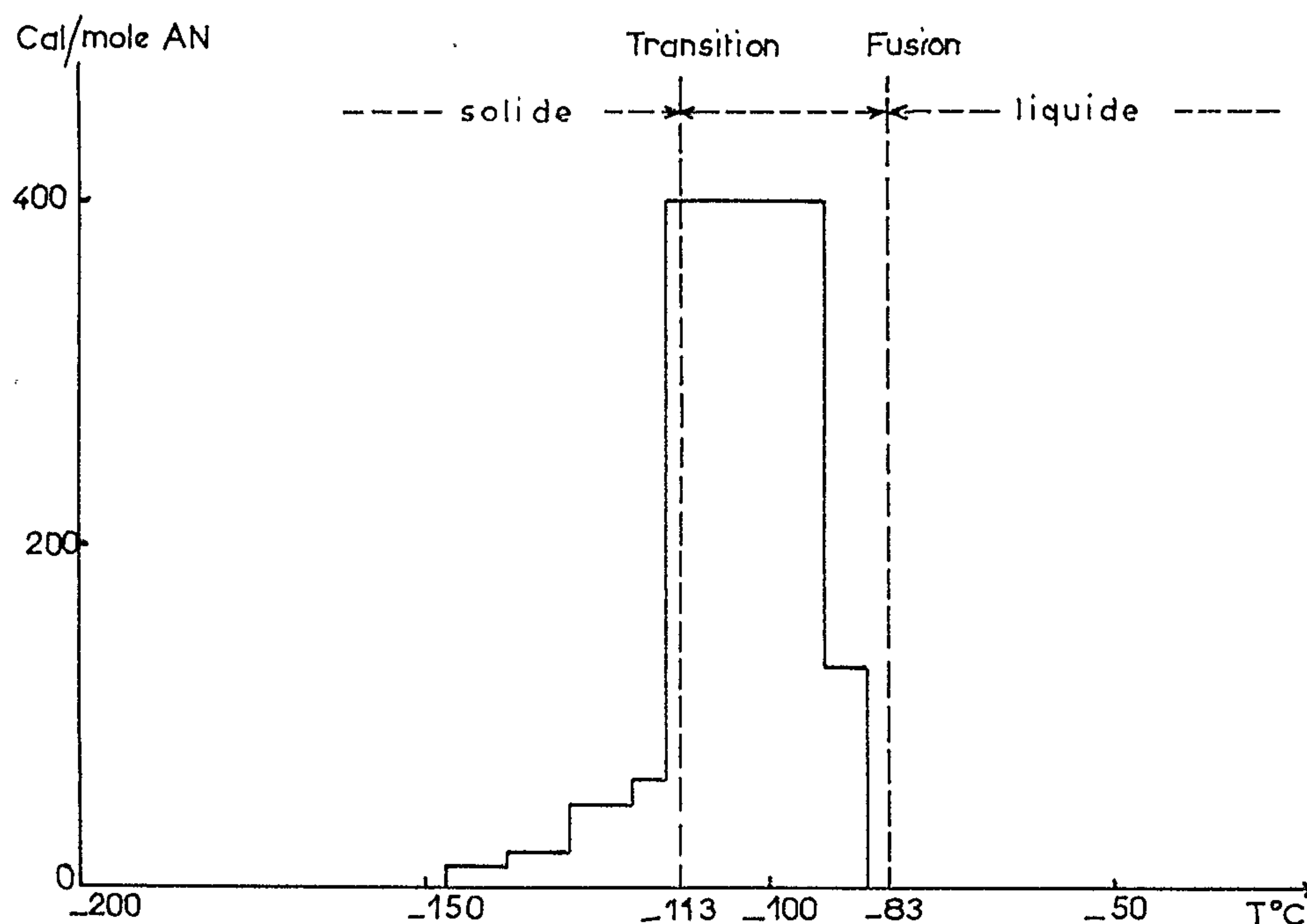
Dans une première expérience l'irradiation a été commencée dès que l'échantillon refroidi à l'intérieur du calorimètre adiabatique a atteint — 192°C; à l'arrêt de l'irradiation, la température de l'échantillon s'était élevée à — 169,7°C et elle est restée constante pendant 10 mn, ce qui indique l'absence de post-effet à cette température.

Nous avons ensuite refroidi l'échantillon jusqu'à — 192°C afin d'étudier le post-effet de — 192 à — 83°C (température de fusion).

L'énergie de rayonnement absorbée par l'échantillon a été de 23,2 ± 0,25 cal. En connaissant la chaleur spécifique de l'AN solide, nous déduisons que l'énergie dégagée par les réactions de polymérisation a été de 54,4 ± 0,5 cal au cours de l'irradiation et de 120,6 ± 1,2 cal après l'irradiation au cours du réchauffement (soit 4 h de post-polymérisation de — 192 à — 83°C), pour un poids de polymère obtenu de 0,504 g. On en déduit que 31 % de ce polymère ont été formés sous irradiation à — 192°C, et que la chaleur de polymérisation en phase solide est de 18,4 ± 0,2 kcal/mole, valeur identique à celle trouvée pour la phase liquide ([8]).

La courbe de la figure 1 représente la variation de la quantité de chaleur dégagée au cours du réchauffement de l'échantillon, en fonction de sa température. Elle montre que la réaction de post-effet débute dès — 145°C, mais ne devient importante qu'au voisinage de la température de transition de phase, soit à partir de — 115°C.

D'autre part, nous avons constaté que la température de transition du monomère est décalée de 3°C vers les hautes températures : la présence du polymère aurait dû abaisser la température de transition, mais la pression que le réseau de polymère exerce sur le monomère élève la température de transition ([10]) et surcompense cet abaissement.



D'une manière analogue, nous avions constaté que la présence du polymère conduisait à un retard de la transformation de l'acrylonitrile sous la forme haute température métastable piégée à basse température, vers sa forme stable ([4]).

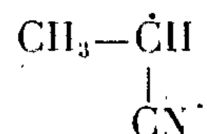
Dans une seconde expérience, l'irradiation a été effectuée au-dessus de la température de transition, entre — 103,8 et — 97,35°C. Compte tenu des pertes diverses mesurées dans un essai préliminaire sans irradiation et de l'apport d'énergie introduit par le rayonnement, la réaction a dégagé 88,4 ± 2,4 cal en 60 mn d'irradiation et 21,4 ± 0,6 cal en 30 mn de post-effet pour un poids total de polymère formé de 0,26 g. La chaleur de polymérisation est donc de 20,2 ± 2 kcal/mole. L'adiabaticité du calorimètre à — 100°C étant insuffisante, l'erreur dans cette expérience est plus importante qu'aux basses températures. Cette expérience montre néanmoins

que la part du post-effet est moindre aux hautes températures qu'aux basses températures.

En conclusion, nous pouvons dégager de ces expériences deux résultats importants :

1° une réaction de radiopolymérisation a lieu au cours de l'irradiation en phase basse température (B. T.) entre — 196 et — 169°C, domaine de température dans lequel nous n'avons pas constaté de post-polymérisation;

2° la post-polymérisation dans la phase B. T. a lieu dès — 145°C, mais elle ne devient importante qu'au moment de la transition de phase. Une étude de résonance paramagnétique électronique ayant par ailleurs montré [(4), (11), (13)] que la post-polymérisation est en partie due à des radicaux :



piégés à — 196°C, nous sommes conduits à penser qu'il existe deux types de centres actifs formés à — 196°C : les uns, R_1, possèdent à leur naissance une énergie électronique vibrationnelle et rotationnelle qui leur permet d'amorcer une réaction exothermique de propagation :



$$R_1^{\bullet} + M \rightarrow R_1M^{\bullet} + Q \text{ cal.} \qquad (1)$$

Les pertes d'énergie par collision étant réduites en phase solide $R_1M^{\bullet}$ disposera de l'énergie Q et comme l'ont suggéré Semenov (12) et Magat (13) à partir de la théorie des chaînes énergétiques de Christiansen, de nouvelles additions se produiront



$$R_1M^{\bullet} + M \rightarrow R_1M_2^{\bullet} \qquad (2)$$

et ainsi de suite. Ce type de réaction se ferait sans énergie d'activation et la chaîne se terminerait vraisemblablement aux défauts des cristaux.

Un second type de centre actif, R_2, qui n'a pas eu d'énergie suffisante pour amorcer la réaction (1), participerait à la réaction de post-polymérisation aux environs de la température de transition de phase, quand les mouvements moléculaires sont suffisants pour permettre une réaction de propagation.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) Y. AMAGI et A. CHAPIRO, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 537.

(2) M. MAGAT, *Pure and applied Chemistry*, 5, 1962, p. 487.

(3) R. BENSASSON, A. BERNAS, M. BODARD et R. MARX, Communication au *Congrès de Chimie sous rayonnement*, Tihany (Hongrie), septembre 1962 (sous presse).

(4) R. BENSASSON, A. DWORKIN et R. MARX, Communication au *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Paris, juillet 1963, à paraître au *J. Polym. Sci.*

(5) I. M. BARKALOV, V. I. GOLDANSKIY, N. S. E. NIKOLOPOV, S. F. TEREKHOVA et G. M. TROFIMOVA, *Dokl. Akad. Nauk.*, 147, 1962, p. 393.

([6]) A. Dworkin, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1963.

([7]) Y. Cauchois, H. Bruck, P. Ehinger, A. Gazai et M. Boivin, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, 110 A.

([8]) Y. Cauchois et coll. (sous presse). Nous tenons à mentionner que des ingénieurs et techniciens, en particulier MM. Boivin et R. Peltier, nous ont apporté une aide précieuse dans cette étude.

([9]) R. M. Joshi, *J. Polym. Sci.*, 56, 1962, p. 313.

([10]) P. W. Bridgman, *The physics of high pressure*, Bell and Sons, London, 1931, p. 223.

([11]) R. Bensasson, A. Bernas, M. Bodard et R. Marx, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

([12]) N. N. Semenov, *Congrès U. I. C. P. A.*, Montréal, 1961.

([13]) M. Magat, *Polymer*, 3, 1962, p. 449.

(Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)

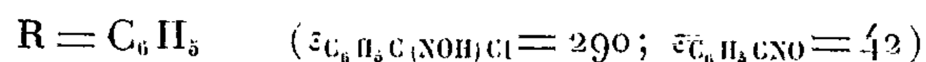
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de chlorures d'acide hydroxamique et des oxydes de nitrile correspondants.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

On a montré l'existence d'un équilibre entre chlorure d'acide hydroxamique $R-C\langle{}^{Cl}_{NOH}$ ($R = CH_3$, C_6H_5) et oxydes de nitrile $R-C\equiv N\rightarrow O$ dont on a précisé les conditions. On a également étudié le comportement polarographique de ces composés.

En étudiant le comportement polarographique de $CH_3-C\langle{}^{Cl}_{NOH}$, nous avons été surpris de constater que cette substance qui ne donne pas de vague en milieu acide, en présente une lorsque le pH croît. Parallèlement, $C_6H_5-C\langle{}^{Cl}_{NOH}$ qui présente (contrairement au précédent) une vague en milieu acide donne lieu à une autre vague moins négative lorsque le pH croît.

Ceci doit être rapproché du fait déjà connu que $R-C\langle{}^{Cl}_{NOH}$ donne en solution aqueuse, en présence de carbonate de sodium, un oxyde de nitrile ([1]) qui serait ainsi plus électroréductible. Nous avons étudié de façon plus détaillée cette réaction et avons montré qu'il s'agissait d'un véritable équilibre réversible.

1. Réactions chimiques. — Les études cinétiques ont été faites par spectrophotométrie ultraviolette à 290 mμ pour



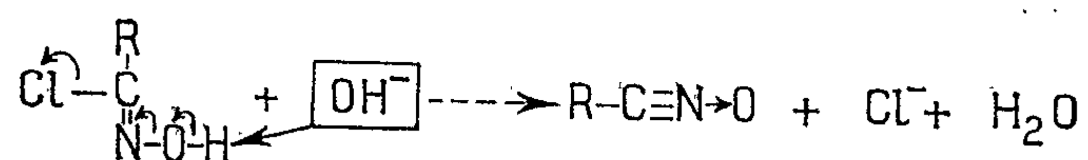
$$R = C_6H_5 \qquad (\varepsilon_{C_6H_5C(NOH)Cl} = 290;\ \varepsilon_{C_6H_5CNO} = 42)$$

et à 225 mμ pour

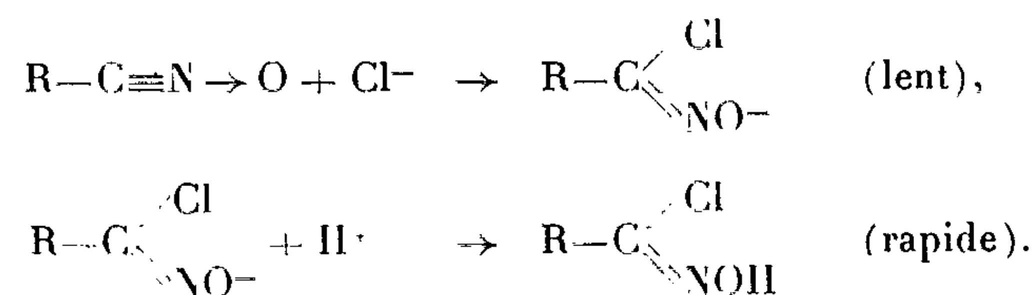


$$R = CH_3 \qquad (\varepsilon_{CH_3C(NOH)Cl} = 240;\ \varepsilon_{CH_3CNO} = 35).$$

a. Hydrolyse de $R-C\langle{}^{Cl}_{NOH}$. — Nous avons mesuré la vitesse à pH constant avec différentes concentrations de $R-C\langle{}^{Cl}_{NOH}$ puis nous avons étudié l'influence du pH sur la constante de vitesse. La réaction est d'ordre 2 : $v_1 = k_1\,(OH^-)\,[R-C\,(NOH)\,Cl]$. L'étude de la bande OH du spectre infrarouge est en faveur d'une structure anti. On peut donc supposer un mécanisme d'élimination E_2 :

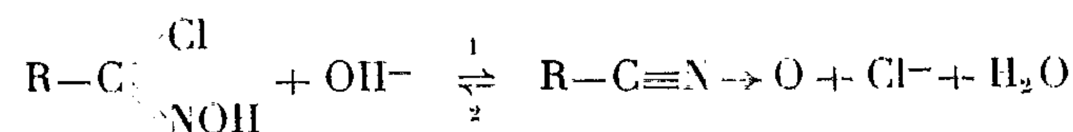


b. Action de Cl^- *sur* R—C≡N→O. — Nous avons mesuré la vitesse de la réaction avec la concentration de Cl^- fixée, différentes concentrations de R—C≡N→O et pH constant, puis nous avons mesuré l'influence de la variation de la concentration de Cl^- à pH constant et enfin l'influence du pH (pH variant entre 1 et 2). La réaction est également d'ordre 2 : $v_2 = k_2 (Cl^-)$ (R—C≡N→O). v_2 est indépendant du pH. On peut donc envisager un mécanisme de réaction en deux étapes :



Nous avons essayé de fixer d'autres ions sur R—C≡N→O, sans succès pour F^-, mais avec succès pour Br^-, I^- et SCN^-, ce dernier conduisant par cyclisation au 3-phényl-5-imino-1.4.2 oxathiazole [2].

Les réactions *a* et *b* montrent qu'on a un équilibre



dont nous avons mesuré la constante

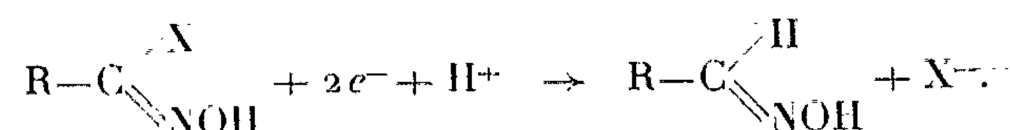
$$K = \frac{(R—C\equiv N\rightarrow O)\,(Cl^-)}{(R—C(NOH)Cl)\,(OH^-)}.$$

Une élévation de température déplace l'équilibre vers la droite.

	k_1 (1°C) (mole⁻¹.mn⁻¹.l).	k_2 (11°C) (mole⁻¹.mn⁻¹.l).	K 11°C.	K 21°C.
R = CH_3........	$3,1.10^9$	0,38	$8,5.10^{10}$	13.10^{10}
R = C_6H_5.......	$4,5.10^9$	0,58	$5,5.10^{10}$	9.10^{10}

Les mesures ont été faites à force ionique constante : $\mu = \Sigma(1/2)cz^2 = 0,30$. Les concentrations en chlorure d'acide hydroxamique et oxyde de nitrile sont de l'ordre de 4.10^{-3} M. Pour mesurer k_2 et K nous avons opéré avec des concentrations en Cl^- variant de 5.10^{-2} M à 2.10^{-1} M.

2. Comportement polarographique. — *a.* R—C(X)(NOH), *avec* X = Cl^-, Br^-, I^-. — On obtient une vague de 2 F (sauf pour R=CH_3 et X=Cl^-, Br^-) correspondant au schéma de réduction

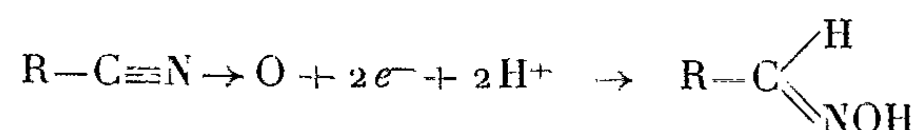


Cette vague est suivie de celle de l'oxime correspondante.

R................	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
X................	Cl^-	Br^-	I^-	Cl^-	Br^-	I^-
$E_{\frac{1}{2}}$ à pH 1..........	—	—	—0,81	—0,90	—0,87	—0,59

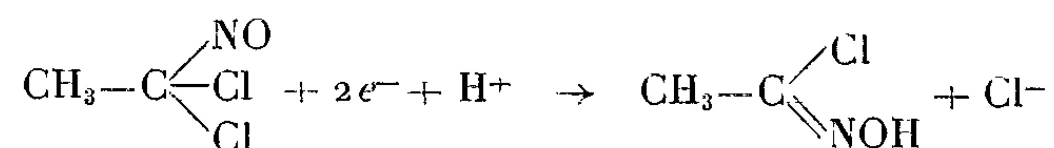
Les potentiels de demi-vague sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturée en KCl.

b. $R{-}C{\equiv}N{\rightarrow}O$. — Les dérivés N-oxydés tels que les oxydes d'amine, l'azoxybenzène, donnent une vague polarographique correspondant au départ de l'oxygène. L'oxyde de nitrile donne une vague de 2 F; l'électrolyse à potentiel contrôlé ($E = -0,65$ V, pH 4,4, pour $R = C_6H_5$ et $E = -0,95$ V, pH 4,2 pour $R = CH_3$) montre qu'il n'y a pas départ d'oxygène puisqu'il y a formation de l'oxime correspondante



$E_{1/2}$ variant entre pH 1 et 10 de $-0,20$ à $-0,51$ V pour $R = C_6H_5$ et de $-0,53$ à $-0,63$ V pour $R = CH_3$.

c. $CH_3{-}C(NO)(Cl){-}Cl$. — Ce composé donne une vague de 2 F ($E_{1/2} = +0,15$ V entre pH 1 et 10) correspondant au schéma de réduction



comme le montre l'électrolyse à potentiel contrôlé ($E = -0,5$ V, pH 0,5). Il se comporte donc de la même façon que les dérivés halogénonitrés et halogénonitrosés étudiés précédemment [(3), (4)]. Cette vague est suivie, à partir de pH 4 environ de la vague partielle de $CH_3{-}C{\equiv}N{\rightarrow}O$, la hauteur croissant avec le pH (70 % à pH 10) : c'est une vague d'origine cinétique, l'oxyde de nitrile provenant de l'hydrolyse du chlorure acétohydroxamique formé par réduction.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) WERNER et BUSS, *Ber.*, 27, 1894, p. 2199-2200.

(2) C. MUSANTE, *Gazz. Chim. Ital.*, 68, 1938, p. 331-342.

(3) J. ARMAND et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2112.

(4) J. ARMAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2777. Nous suggérons un mécanisme de réduction plus plausible [exemple : $R_1(R_2)C(NO)Cl$] : attaque du premier électron sur le carbone portant l'halogène avec départ de l'ion halogène et formation d'un radical libre [$R_1(R_2)C^{\cdot}{-}N{=}O$] dont la forme mésomère [$R_1(R_2)C{=}N{-}O^{\cdot}$] reçoit le deuxième électron en donnant l'ion [$R_1(R_2)C{=}N{-}O^-$].

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la comparaison spectrographique des liaisons* C—O *dans les dérivés de substitution* P^{III} *et* N^{III} *des métaux hexacarbonyle.* Note (*) de M. **René Poilblanc**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cadre de l'étude expérimentale des transferts de charge ligand-métal dans les complexes octaédriques dérivés des métaux hexacarbonyle, on rapporte les premiers résultats d'un travail en cours, sur la comparaison spectrographique des liaisons C—O dans les dérivés $M(CO)_{6-n}(PR_3)_n$ et $M(CO)_{6-n}(NR_3)_n$ (M = Cr, Mo ou W).

Dans un précédent travail, nous avons mis en évidence l'intérêt de l'étude vibrationnelle infrarouge et Raman de séries homogènes de dérivés $M(CO)_{6-n}L_n$ des hexacarbonyles de chrome, molybdène et tungstène. Les dérivés à ligand L du type PA_3 (A = Cl, Oφ, OR, φ, R) avaient été principalement examinés; l'étude comparative des dérivés homologues des ligands à atome d'azote NA_3 peut conduire à des comparaisons très intéressantes des groupements CO restants dans les deux cas. Ceci fait l'objet d'un travail en cours dont nous présentons certains résultats relatifs aux dérivés des amines.

Fréquences de vibration d'extension CO *de quelques dérivés* $M(CO)_{6-n}(NA_3)_n$ *dans l'heptane (* dans le chloroforme); leurs attributions.*

	M.	Cr.	W.	Mo.					
n.	NA_3.	Me_4ed.	Me_4ed.	$N(C_5H_{11})H_2$.	$N(C_5H_{11})_2H$.	$N(C_5H_{11})_3$.	$N(C_2H_5)_3$.	Me_4ed.	
1	A_1	–	–	2 071	2 070	2 071	2 070	–	
	E	–	–	1 938	1 936	1 936	1 936	–	
	A_1	–	–	1 318	1 916	1 917	1 918	–	
2 (cis)	A_1	2 007,6	2 003,2	–	–	–	2 015	2 014,0	2 013*
	A_1	1 885,7	1 879,7	–	–	–	1 889	1 888,2	1 875*
	B_2	1 872,6	1 868,7	–	–	–	1 882	1 881,5	1 890*
	B_1	1 850,5	1 851,2	–	–	–	1 856	1 855,6	1 837*

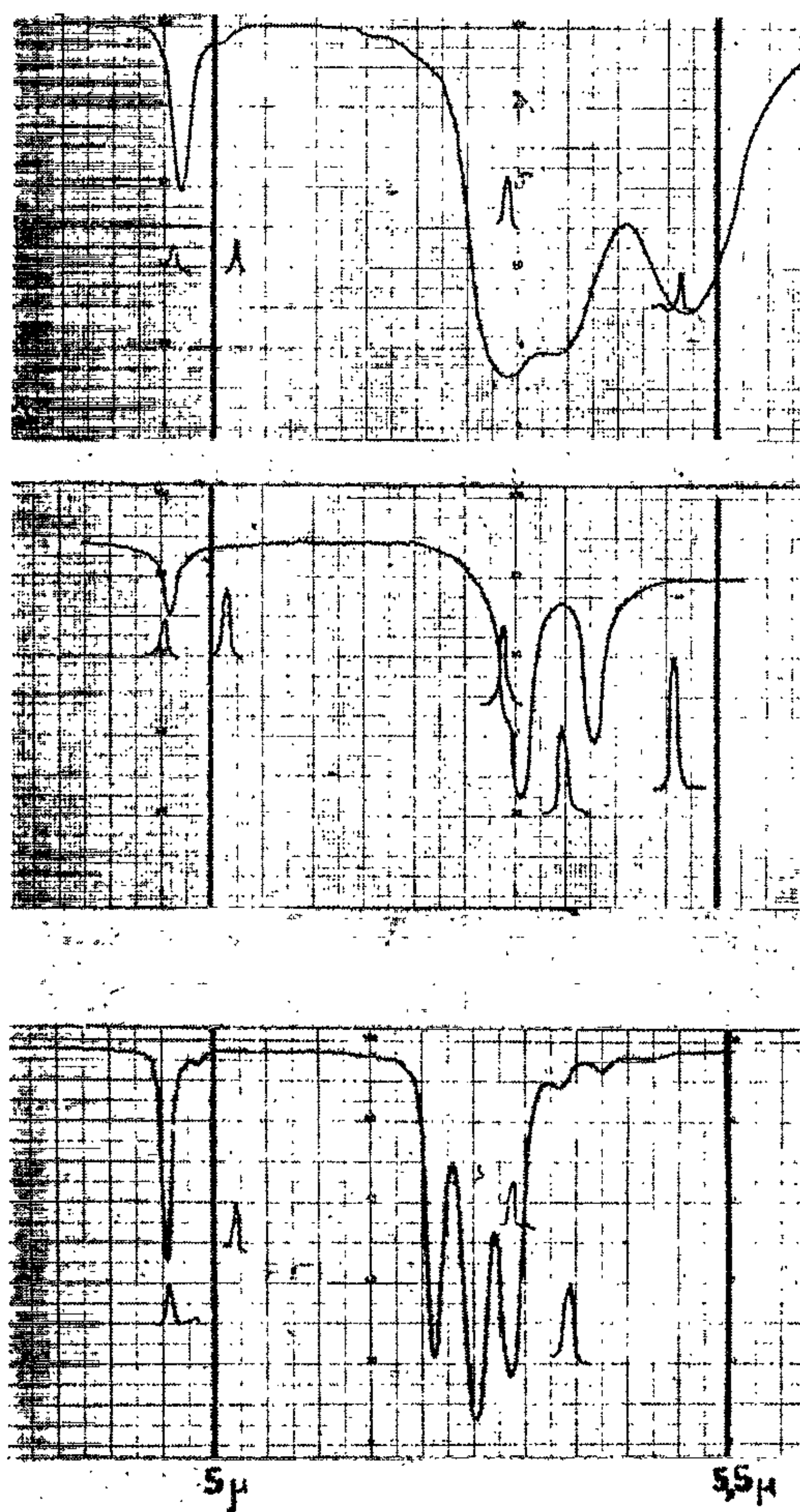
Ainsi que nous l'avons précédemment montré [1], toute comparaison spectrographique précise des complexes carbonylés, exige, pour être valable, un choix attentif du solvant. Pratiquement, seuls les moins polaires conviennent (principalement les hydrocarbures). La présente étude a été, de ce fait, guidée par le souci d'obtenir des composés de solubilité suffisante. Nos essais ont porté principalement sur les réactions des NN'-tétraméthyléthylènediamine, triméthyl-, triéthyl-, tripentyl-, dipropyl-, monopropyl-, monopentyl amines avec les hexacarbonyles d'une part (méthode directe), les hexacarbonyle-μ-triol-dimétallates de potassium [2] et les mésitylène tricarbonyle [3] d'autre part (méthodes indirectes).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Par réaction directe des amines sur les hexacarbonyles à une température voisine de 70°C, on observe la formation de dérivés *monosubstitués*

M $(CO)_5NR_3$; des dérivés homologues avaient déjà été obtenus notamment par synthèse photochimique [(4), (5)]. Tous ces monosubstitués sont solubles; leurs spectres infrarouges sont très comparables à ceux obtenus avec les dérivés des phosphines (1).

2° L'identification spectrographique des dérivés *disubstitués* M $(CO)_4(NR_3)_2$ est plus délicate; il ne semble pas possible de se référer



Spectres infrarouges dans la région de 2 000 cm^{-1} des dérivés :
— Mo $(CO)_4$ Me_4 ed dans le chloroforme,
— Mo $(CO)_4$ Me_4 ed dans l'heptane,
— Mo $(CO)_4$ $(PEt_3)_2$ dans l'heptane (1)
(étalonnage : vapeur d'eau).

avec sécurité aux cas des dérivés phosphorés. Il fallait donc isoler des dérivés disubstitués suffisamment stables et solubles. Ceci a été rendu possible par l'utilisation du ligand bidentate NN'-tétraméthyléthylènediamine (Me_4ed). Les dérivés disubstitués correspondants Mo $(CO)_4$ Me_4ed (calculé %, C 37,01; N 8,75; H 4,95; trouvé %, C 37,03; N 8,65; H 4,95); Cr $(CO)_4$ Me_4ed (calculé %, C 43,25; N 10,08; H 5,90; trouvé %, C 42,80;

N 10,00; H 5,70); $W(CO)_4Me_4ed$ (calculé %, C 28,17; N 7,15; H 3,85; trouvé %, C 28,50; N 6,64; H 3,79) sont obtenus par réaction directe à l'ébullition de l'amine et s'isolent à l'état de cristaux jaunes.

La solubilité de ces dérivés dans les carbures saturés est suffisante pour que la qualité des spectres infrarouges soit satisfaisante (cf. *fig.* ci-avant). Les dérivés homologues déjà décrits [(4) à (8)] ne semblent pas présenter cette propriété intéressante.

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, les trois dérivés $M(CO)_4Me_4ed$ présentent bien quatre bandes de vibration d'extension C—O, caractéristiques d'une structure cis.

3° Nous n'avons obtenu de *trisubstitués* qu'avec les amines primaires, aussi bien par réaction directe que par réaction indirecte. L'impossibilité d'obtenir des dérivés des amines secondaires et tertiaires tient probablement à l'encombrement stérique important qu'elles présentent à l'état coordiné. Ce point de vue s'accorde également au fait que les deux seuls cas où, à notre connaissance, des amines tertiaires conduisent à des trisubstitués, sont ceux des hexahydro triazines (7) et de la pentaméthyldiéthylènetriamine (9) : dans les deux cas les structures particulières des polyamines réduisent leur encombrement. On comprend, par ailleurs, que la même limitation n'intervienne pas pour les dérivés homologues du phosphore puisque l'atome de phosphore, plus gros que celui d'azote, reporte les groupements encombrants R plus loin de l'atome central.

Les dérivés trisubstitués obtenus présentent une solubilité dans les solvants non polaires bien trop faible pour pouvoir être examinés en infrarouge.

En définitive, l'utilisation d'un solvant du type hydrocarbure rend valable la comparaison spectrographique des dérivés $M(CO)_{6-n}(PR_3)_n$ et $M(CO)_{6-n}(NR_3)_n$ jusqu'au stade de disubstitution ($n = 2$). Cette comparaison et ses conclusions seront développées ultérieurement; on peut déjà indiquer que l'apport de charge sur le métal central n'est pas très différent dans les deux cas étudiés; dès lors, il n'est pas nécessaire pour expliquer le sens et la grandeur de la différence observée de supposer un transfert de charge π ($M \rightarrow PR_3$) important.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) R. Poilblanc et M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1301.
(2) W. Hieber, K. Englert et K. Rieger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 300, 1959, p. 295.
(3) B. Nicholls et M. C. Whitings, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 152.
(4) W. Strohmeier et K. Gerlach, *Ber.*, 93, 1960, p. 2087.
(5) W. Strohmeier, K. Gerlach et D. von Hobe, *Ber.*, 94, 1961, p. 164.
(6) E. W. Abel, M. A. Bennett et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (London), 1959, p. 2323.
(7) A. Luttringhaus et W. Kullick, *Tetrahedron Letters*, n° 10, 1959, p. 13.
(8) M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.* (London), 1962, p. 4712.
(9) R. P. M. Werner et T. H. Coffield, *Proc. VI th I. C. C. C.*, 1961, p. 534.

(*Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie Paris 5e*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence du manganèse sur les propriétés magnétiques et structurales du germaniure de fer* Fe_3Ge. Note (*) de Mme **Yvonne Lecocq**, MM. **Pierre Lecocq** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La substitution du manganèse au fer dans Fe_3Ge entraîne une variation linéaire du point de Curie, du moment magnétique et des paramètres cristallins.

Le fer [(1), (2)] et le manganèse (3) donnent l'un et l'autre un germaniure de formule M_3Ge. Ces deux germaniures présentent le même type structural ($D_{0_{19}}$) et possèdent des paramètres cristallins voisins, ainsi que l'indique le tableau I.

Tableau I.

Fe_3Ge.	Mn_3Ge.
$a = 5,161$ Å	$a = 5,347$ Å
$c = 4,207$ Å	$c = 4,374$ Å

Ces faits laissaient prévoir la possibilité de substituer du fer par le manganèse dans Fe_3Ge.

Les solutions solides de substitution du manganèse dans FeG_3e ont été préparées par diffusion dans l'état solide à partir des éléments pris à l'état de poudre fine, et la grande vitesse de réaction déjà observée pour Fe_3Ge a été retrouvée dans le cas présent (4). Le fait que Fe_3Ge et Mn_3Ge tolèrent l'un et l'autre des écarts de composition stœchiométrique nous a obligé, pour une exacte comparaison des propriétés, de fixer une proportion atomique de germanium qui tombe dans l'un et l'autre des domaines d'homogénéité de deux germaniures : nous avons choisi le pourcentage atomique 24. Les solutions solides de substitution ont été soumises aux analyses cristallographiques, thermomagnétiques et aux mesures de moment à saturation. Le tableau II et la figure résument les résultats obtenus.

Tableau II.

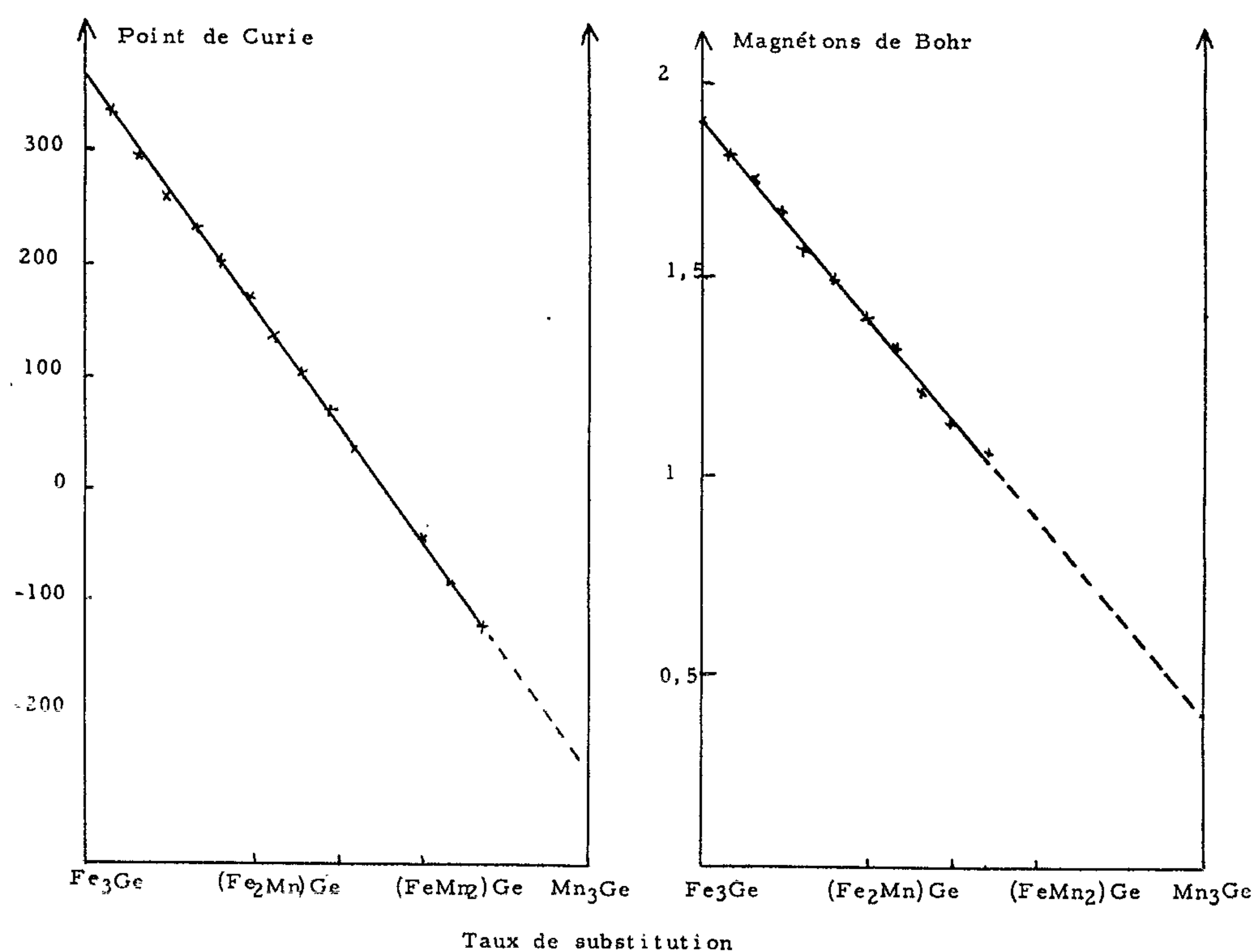
	a (Å).	c (Å).	Θ_c (°C).	μ_B.
Fe_3Ge	5,16	4,21	365	1,90
$(Fe_2Mn)Ge$	5,21	4,24	160	1,40
$(Fe_{1,5}Mn_{1,5})Ge$	5,24	4,25	60	1,14
$(FeMn_2)Ge$	5,28	4,28	— 40	0,00
Mn_3Ge	5,34	4,31	—245 (*)	0,38 (*)

(*) Extrapolés.

Ces résultats montrent que la substitution du fer par le manganèse est complète et qu'elle entraîne une augmentation linéaire des paramètres. Les valeurs observées pour les paramètres de Mn_3Ge sont légèrement différentes de celles de la littérature :

$$a = 5{,}340\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}310\ \text{Å}.$$

Un abaissement rapide et linéaire du point de Curie s'observe en fonction du taux de substitution. Le point de Curie passe de 365° pour Fe_3Ge à 160° pour $(Fe_2Mn)Ge$ et à 60° pour $(Fe_{1,5}\,Mn_{1,5})Ge$. Le moment à satu-



Taux de substitution

ration s'abaisse de 1,90 μ_B par atome dans Fe_3Ge à 1,40 μ_B dans $(Fe_3\,Mn)Ge$ et à 1,14 μ_B dans $(Fe_{1,5}\,Mn_{1,5})Ge$. La diminution brusque du point de Curie et l'affaiblissement concomittant de l'aimantation rendent aléatoires les mesures au-delà d'une substitution de 66 %. Il faut noter, ici encore, un étroit parallélisme entre l'évolution des points de Curie et celle des moments.

Il résulte de nos essais que Mn_3Ge serait ferromagnétique avec un point de Curie $\theta_c = -245°C$ et un moment de 0,38 μ_B par atome. Les distances entre atomes métalliques augmentent progressivement de 2,58 Å (Fe_3Ge) à 2,67 Å (Mn_3Ge) : cette dernière valeur est en bon accord avec les distances ferromagnétiques du manganèse mais nous ne pouvons pas, à l'heure actuelle, interpréter l'abaissement du moment à saturation du fait de la substitution du fer par le manganèse. Nous pensons trouver de nouveaux

renseignements pour la résolution de ce problème dans l'étude de la substitution du manganèse dans Fe_2Ge, Co_2Ge, Ni_2Ge et dans l'examen des propriétés magnétiques du système Mn-Ge.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) P. Lecocq, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4, 1962, p. 690.

(2) P. Lecocq et A. Michel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2235.

(3) P. Lecocq, *Thèse de doctorat* (*Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 85-116).

(4) V. Zwicker, E. Jahn et K. Schubert, *Metalk.*, 40, 1949, p. 433.

(*Laboratoire de Chimie minérale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de l'hydrate noir de vanadium* V_6O_{14}, 6 H_2O. Note (*) de MM. **Jean Bernard** et **François Théobald**, présentée par M. Georges Champetier.

Glemser et Schwarzmann [1] au cours d'une étude de la réduction de l'anhydride vanadique en phase aqueuse par le mélange Zn + NH_4Cl ont isolé un hydrate noir de vanadium, au degré d'oxydation 4,66, auquel ils ont attribué la formule V_3O_5 $(OH)_4$. Ayant repris et complété le travail effectué par ces auteurs, tant en ce qui concerne la préparation et la structure que les modalités de la déshydratation sous vide, nous avons pu établir en particulier que cet hydrate a la formule globale V_6O_{14}, 6 H_2O et non la formule proposée par Glemser qui, écrite sous forme dualistique correspondrait à V_6O_{14}, 4 H_2O.

La composition du résidu solide provenant de la réduction de V_2O_5 en milieu aqueux par le mélange Zn + NH_4Cl dépend de nombreux facteurs : temps d'ébullition, surface spécifique du zinc et de V_2O_5, concentration de la solution en NH_4Cl (le zinc disparaît d'autant plus facilement que la concentration en NH_4Cl est plus élevée), rapport V_2O_5/Zn.

L'influence de la quantité de zinc introduite dans le mélange est prédominante. L'étude en a été faite pour un mélange contenant initialement : 1 g de V_2O_5, 15 g de NH_4Cl, 60 g de H_2O. Si l'on représente le degré d'oxydation moyen z du résidu solide — mesuré par la méthode potentiométrique au cérium — en fonction du poids de zinc initialement mis en jeu, on obtient une courbe décroissante (*fig.* 1) présentant un palier assez étroit, mais très net, pour $z = 4,66$.

La présence d'un composé défini à l'intérieur de ce domaine est confirmée par l'examen aux rayons X :

— Les échantillons de la zone 2 présentent le même spectre, identique à celui attribué par Glemser à l'hydrate V_3O_5 $(OH)_4$.

— Les échantillons de la zone 1 ($z > 4,66$) montrent la coexistence de l'hydrate de Glemser et de l'hydrate vanadique V_2O_5, H_2O dont le spectre a été décrit par M. J. Lasalle et J. W. Cobble [2].

— Les échantillons de la zone 3 ($z < 4,66$) présentent en plus des raies de diffraction caractérisant l'hydrate de Glemser et le zinc :

— trois raies attribuables à l'hydrate rose de Gain V_2O_4, 2 H_2O;

— trois raies que nous n'avons pu identifier et qui appartiennent peut-être à une autre phase cristallisée, de degré d'oxydation inférieur à 4,66.

Le spectre de rayons X de l'hydrate noir est compatible avec l'existence d'une maille quadratique définie par les paramètres suivants :

$$a = 8,87 \text{ Å}, \qquad c = 5,55 \text{ Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0,626, \qquad \text{volume} = 437 \text{ Å}^3.$$

Ce même hydrate peut être obtenu en remplaçant le zinc par le magnésium, mais la réaction est beaucoup plus difficile à contrôler.

La teneur en eau a été déterminée par la technique suivante : l'hydrate, calciné à l'air à une température voisine de 500°C, se transforme en V_2O_5 anhydre. La connaissance du poids et du degré d'oxydation de l'échantillon de départ ainsi que celle du poids du résidu calciné permettent de déterminer le rapport $t = H_2O/V$ avec une excellente précision. On trouve $t \# 1$ et l'on est donc amené à attribuer à l'hydrate noir la formule globale V_3O_7, 3 H_2O.

Par déshydratation isobare, Glemser et Schwarzmann avaient obtenu $t = 0,66$, ce qui conduisait à V_3O_7, 2 H_2O. Nous verrons ultérieurement

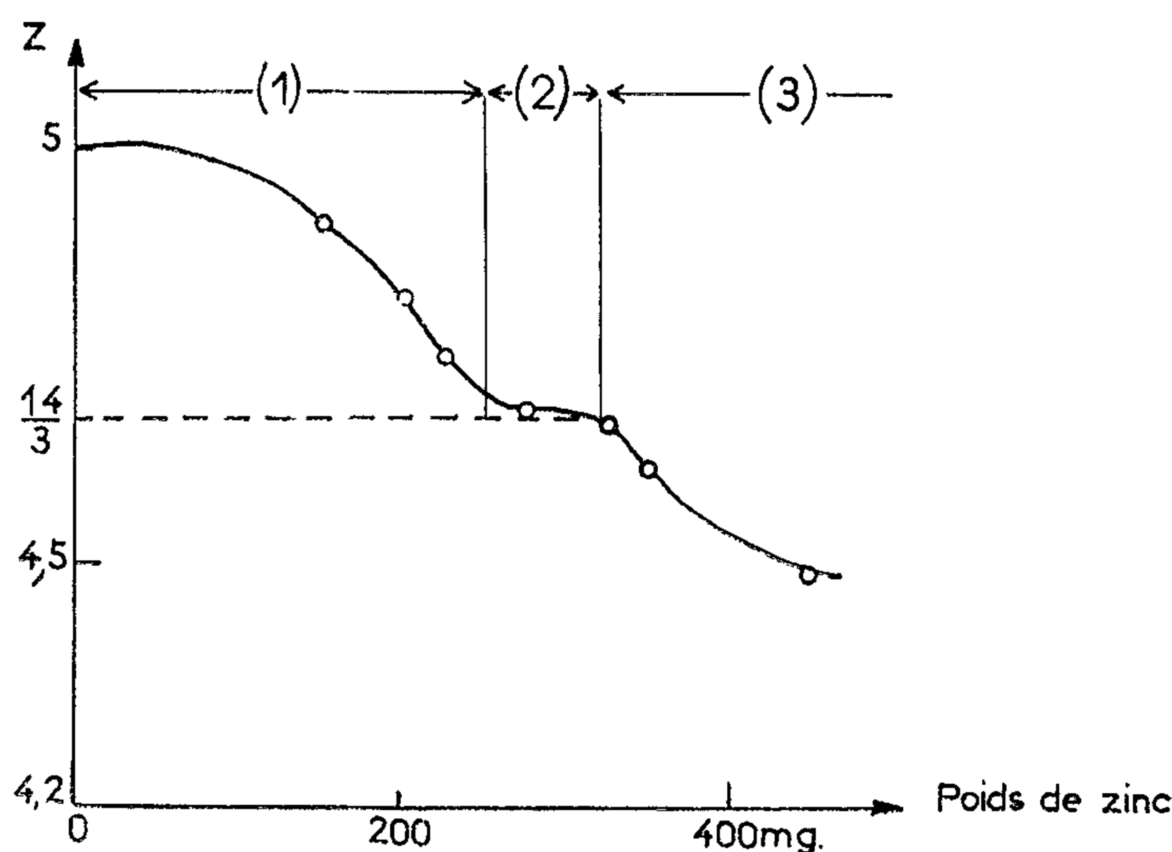


Fig. 1. — Influence de la quantité de zinc utilisée sur le degré d'oxydation z du produit obtenu.

les causes probables de l'écart observé entre les résultats de ces auteurs et les nôtres.

La masse volumique, mesurée à 22°C après dégazage sous vide, est très voisine de 2,45 g/ml, ce qui correspond à un nombre de groupements V_3O_7, 3 H_2O dans la maille égal à 2,02 et justifie l'écriture V_6O_{14}, 6 H_2O.

Le comportement isotherme sous vide est complexe. On peut distinguer deux domaines :

— Tant que la température reste inférieure à 250°C, on observe seulement une déshydratation, z restant constant. Les isothermes correspondants ont été représentés sur la figure 2, où l'on a porté en fonction du temps le nombre de molécules d'eau éliminées pour un groupe V_6O_{14}.

L'examen de l'isotherme 223°C montre l'existence d'accidents correspondant au départ de 2, 3 et 4 mol. d'eau. L'isotherme 200°C — qui n'a pu être représenté à cette échelle — met en évidence les mêmes accidents.

L'examen de l'isotherme 249°C (la déshydratation est alors trop rapide pour que les accidents précédents puissent être décelés) suggère que dans tous les cas, la limite de déshydratation dans ce domaine corresponde à la perte de 5 mol. d'eau.

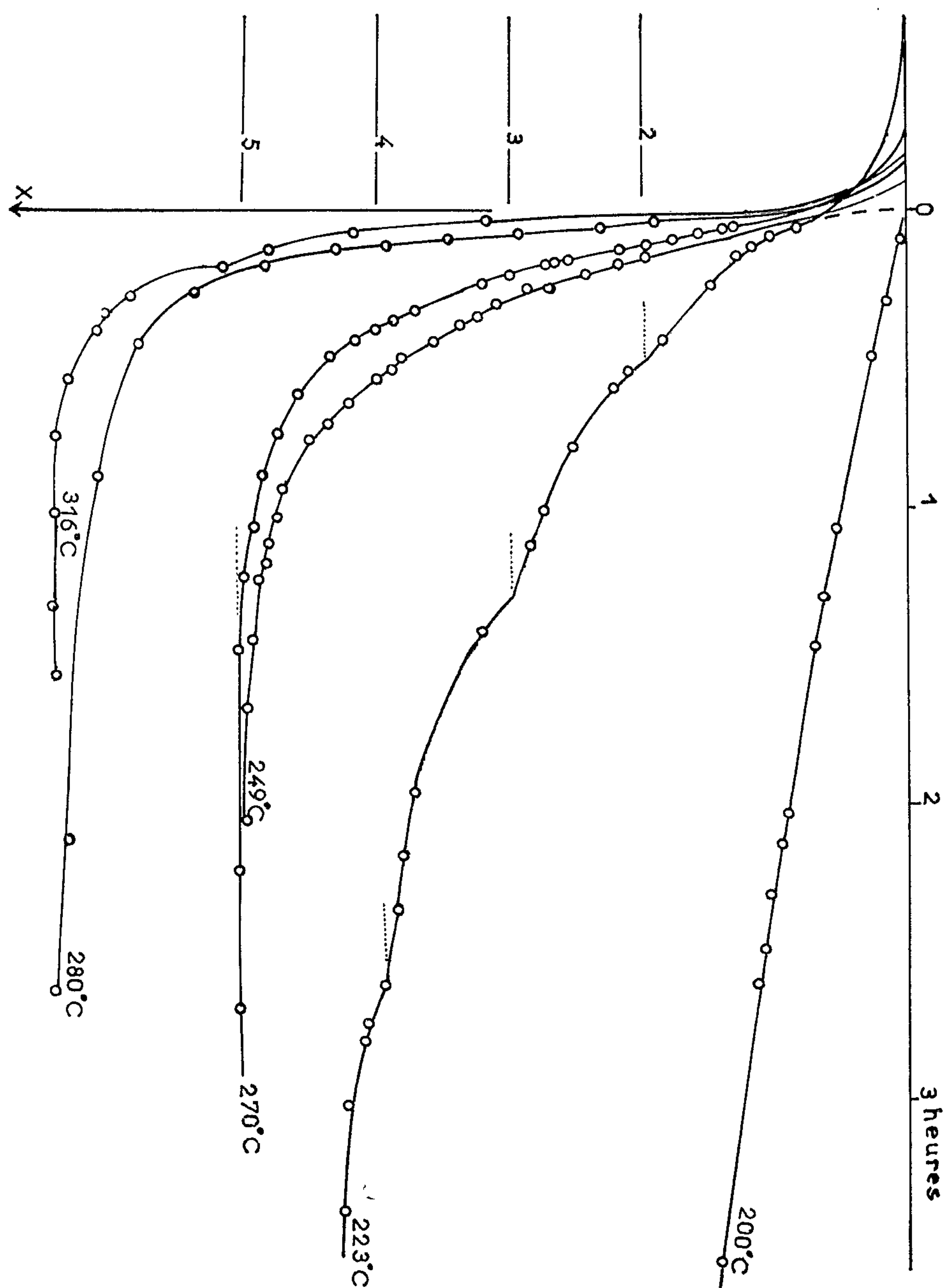


Fig. 2.

On peut donc légitimement penser que la déshydratation se fait par étapes, les substrats solides successifs ayant la composition globale : $V_6O_{14}, 4\,H_2O$; $V_6O_{14}, 3\,H_2O$; $V_6O_{14}, 2\,H_2O$; V_6O_{14}, H_2O.

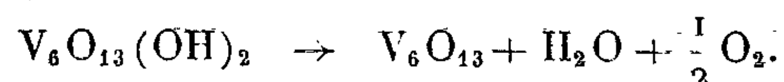
— A des températures supérieures à 265°C, la déshydratation s'accompagne toujours d'une diminution de z. Les deux phénomènes étant simultanés, l'interprétation des isothermes devient problématique, et les deux isothermes 280-316°C n'ont été représentés qu'à titre indicatif. L'analyse des produits solides, après un temps de chauffage de l'ordre de 4 h conduit aux observations suivantes :

— pratiquement, dès que la température T est supérieure à 280°C, les échantillons sont anhydres;

— la variation de z en fonction de T présente des caractères remarquables : dans le domaine 250-420°C on observe une diminution de z, qui passe de la valeur 4,66 à la valeur 4,33; de 420 à 580°C, z reste sensiblement constant et égal à 4,33; au-delà de 580°C, z diminue à nouveau et tend vers 4.

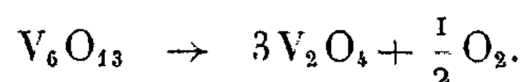
Or Aebi ([3]), en étudiant le comportement vers 600°C des mélanges de V_2O_3 et de V_2O_5, avait pu mettre en évidence une phase de composition $V_{12}O_{26}$ correspondant justement à la valeur $z = 4,33$.

Les hypothèses suivantes permettent d'interpréter la plupart des phénomènes observés. Attribuons à l'hydrate de départ la formule « interprétative » $V_6O_{13}(OH)_2, 5\,H_2O$. Aux températures inférieures à 250°C, les 5 mol. d'eau s'éliminent successivement pour conduire finalement à l'hydroxyde $V_6O_{13}(OH)_2$. Aux températures plus élevées cet hydroxyde se dissocie suivant le schéma :



$$V_6O_{13}(OH)_2 \rightarrow V_6O_{13} + H_2O + \frac{1}{2}O_2.$$

Ensuite :



$$V_6O_{13} \rightarrow 3\,V_2O_4 + \frac{1}{2}O_2.$$

L'étude radiocristallographique des échantillons déshydratés n'est pas en désaccord avec cette interprétation. On observe en effet dans les résidus pour lesquels $z \simeq 4,33$ les raies principales de la phase d'Aebi avec, il est vrai, une distribution d'intensités très différente de celle qu'il signale, et dans les résidus pour lesquels $4 < z < 4,33$ les raies de V_2O_4.

Signalons qu'à 320°C, sous une tension de vapeur d'eau de 10 torrs, on observe seulement la perte de 4 mol. d'eau, ce qui conduirait, si l'on admettait que la déshydratation fût totale, à la formule obtenue par Glemser et Schwarzmann. Nous pensons que c'est peut-être là la cause du désaccord observé entre ces auteurs et nous-mêmes.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) O. Glemser et E. Schwarzmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1955, p. 249.
([2]) M. J. Lasalle et J. W. Cobble, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 519-524.
([3]) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 8-21.

(*Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANOMINÉRALE. — *Préparation de quelques diméthyl-bis-(alcoxy-2 éthoxy) silanes et de quelques diphényl-bis-(alcoxy-2 éthoxy) silanes.* Note (*) de MM. **Nguyen Xuan Tan** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Quelques diméthyl-bis-(alcoxy-2 éthoxy) silanes et diphényl-bis-(alcoxy-2 éthoxy) silanes ont été préparés par réaction entre les diméthyldichlorosilane et diphényldichlorosilane d'une part et des alcool-éthers du type cellosolve d'autre part. Les produits obtenus sont caractérisés par leurs constantes physiques.

1. Principe. — Les diméthyl et diphénylchlorosilanes réagissent sur les alcools suivant le schéma

$$(CH_3)_2{=}Si{=}Cl_2 + 2\,ROH \rightarrow (CH_3)_2{=}Si{=}(OR)_2 + 2\,ClH,$$
$$(C_6H_5)_2{=}Si{=}Cl_2 + 2\,ROH \rightarrow (C_6H_5)_2{=}Si{=}(OR)_2 + 2\,ClH.$$

Ces préparations ne présentent pas de difficulté lorsque ROH est un alcool primaire. Dans ce cas, en effet, l'alcool ne subit aucune réaction de déshydratation notable et aucun empêchement stérique important ne s'oppose à la substitution. Celle-ci est totale en l'absence de tout accepteur d'acide chlorhydrique lorsqu'on opère au reflux pendant un temps suffisant. Nous avons pu préparer avec des rendements satisfaisants la série des composés (I) et (II) correspondant aux cellosolves usuels :

$$(a)\quad \left\{\begin{array}{l} (CH_3)_2{=}Si{=}Cl_2 + 2\,ROCH_2CH_2OH \rightarrow \underset{(I)}{(CH_3)_2{=}Si{=}(OCH_2CH_2OR)_2} \\ (C_6H_5)_2{=}Si{=}Cl_2 + 2\,ROCH_2CH_2OH \rightarrow \underset{(II)}{(C_6H_5)_2{=}Si{=}(OCH_2CH_2OR)_2} \\ \qquad \text{avec}\quad R- = CH_3-,\quad C_2H_5-,\quad C_4H_9- \end{array}\right.$$

La réaction s'effectue en ajoutant goutte à goutte, à température ordinaire, le chlorosilane à l'alcool (ce dernier en léger excès par rapport aux proportions stœchiométriques correspondant aux équations *a*) et en évacuant régulièrement l'acide chlorhydrique qui se forme par un barbotage d'azote. L'ensemble de la masse réactionnelle est ensuite porté au reflux, en maintenant le débit d'azote, pendant une douzaine d'heures. Le produit silicique est alors isolé de l'alcool en excès par distillation.

Il importe d'assurer l'élimination régulière de l'acide chlorhydrique qui se forme et d'opérer avec un alcool anhydre. Si cette dernière condition n'est pas remplie, il reste au moment de la distillation un important résidu et le rendement diminue.

Les dérivés obtenus sont tous des liquides incolores. Ils sont solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le benzène, le trichloréthylène et la plupart des solvants organiques. Insolubles dans l'eau, ils s'hydrolysent progressivement à son contact.

2. RÉSULTATS OBTENUS :

— *Diméthyl-bis-(méthoxy-2 éthoxy) silane*


$(CH_3)_2{=}Si{=}(OCH_2CH_2OCH_3)_2$.

Rendement : 56 %.

Analyse : calculé %, C 46,1 ; H 9,7; Si 13,5; trouvé %, C 45,6; H 9,3; Si 13,5.

Masse moléculaire : calculée, 208,33; trouvée (cryosc. benzène), 211.

Température d'ébullition : $É_2$ 65°C; $É_{759}$ 200°C.

n_D^{25} 1,410; d_4^{25} 0,966.

Réfraction moléculaire : $R_D^{25} = [(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)]\ (M/d) = 53,43$.

— *Diméthyl-bis-(éthoxy-2 éthoxy) silane :*


$(CH_3)_2{=}Si{=}(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_2$.

Rendement : 88 %.

Analyse : calculé %, C 50,8; H 10,2; Si 11,9; trouvé %, C 51,2; H 10,0; Si 12,5.

Masse moléculaire : calculée, 236,38; trouvée, 241.

Température d'ébullition : $É_2$ 85°C; $É_{200}$ 177°C; $É_{756}$ 223°C.

n_D^{25} 1,411; d_4^{25} 0,931; R_D^{25} 63,04.

— *Diméthyl-bis-(butoxy-2 éthoxy) silane :*


$(CH_3)_2{=}Si{=}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3)_2$.

Rendement : 94 %.

Analyse : calculé %, C 57,5; H 11,0; Si 9,6; trouvé %, C 57,8; H 11,1; Si 9,0.

Masse moléculaire : calculée, 292,49; trouvée, 270.

Température d'ébullition : $É_1$ 100°C; $É_2$ 107°C; $É_{10}$ 146°C.

n_D^{25} 1,420; d_4^{25} 0,910; R_D^{25} 81,33.

— *Diphényl-bis-(méthoxy-2 éthoxy) silane :*


$(C_6H_5)_2{=}Si{=}(OCH_2CH_2OCH_3)_2$.

Rendement : 82 %.

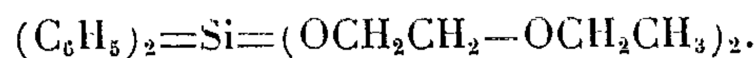
Analyse : calculé %, C 65,0; H 7,3; Si 8,5; trouvé %, C 63,9; H 7,2; Si 8,5.

Masse moléculaire : calculée, 332,46; trouvée, 282.

Température d'ébullition : $É_2$ 170°C; $É_{10}$ 202°C.

n_D^{25} 1,516; d_4^{25} 1,085; R_D^{25} 92,55.

— *Diphényl-bis-(éthoxy-2 éthoxy) silane :*


$(C_6H_5)_2{=}Si{=}(OCH_2CH_2{-}OCH_2CH_3)_2$.

Rendement : 73 %.

Analyse : calculé %, C 66,6; H 7,8; Si 7,8; trouvé %, C 66,6; H 7,6; Si 7,8.

Masse moléculaire : calculée, 360,51; trouvée, 360.

Température d'ébullition : $É_1$ 171°C; $É_3$ 185°C; $É_4$ 196°C; $É_{18}$ 210°C.

n_D^{25} 1,510; d_4^{25} 1,048; R_D^{25} 102,87.

— *Diphényl-bis-(butoxy-2 éthoxy) silane :*



$$(C_6H_5)_2{=}Si{=}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3)_2.$$

Rendement : 97 %.

Analyse : calculé %, C 69,2; H 8,7; Si 6,7; trouvé %, C 69,3; H 8,6; Si 6,7.

Masse moléculaire : calculée, 416,62; trouvée, 347.

Température d'ébullition : $É_1$ 195°C; $É_2$ 200°C.

n_D^{25} 1,500; d_4^{25} 1,012; R_D^{25} 121,08.

3. Remarques. — Les rendements les plus faibles correspondent au méthylcellosolve qu'il est plus difficile d'obtenir rigoureusement anhydre. La mesure de l'humidité résiduelle par la méthode de K. Fischer effectuée sur les alcools utilisés a donné les résultats suivants :

Méthylcellosolve : 0,10 % H_2O;
Éthylcellosolve : 0,07 % H_2O;
Butylcellosolve : indosable.

— L'analyse du silicium a pu être effectuée sur les dérivés diphényliques par minéralisation à l'air libre (mélange sulfonitrique en capsule de platine) et calcination. Cette méthode est inapplicable aux échantillons diméthyliques du fait de la formation de cyclosiloxanes volatils. Il est alors nécessaire de minéraliser avec du peroxyde de sodium dans une bombe de Wurzschmitt (1). La solution de silicate obtenue est ensuite dosée par la méthode Mc Hard, Servais et Clark (2). Dans ce dernier cas, les erreurs sont de l'ordre de 5 à 10 %.

— On a pu s'assurer que les produits préparés ne contenaient pas de groupements Si—OH en opérant par le procédé décrit par H. Gilman et L. S. Miller (3).

— Le calcul des réfractions moléculaires des six composés fait apparaître un incrément de 4,65 par groupement $—CH_2—$ dans la série des dérivés diméthyliques et de 4,75 par groupement $—CH_2—$ dans la série des dérivés diphényliques.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) Wurzschmitt, *Une nouvelle méthode d'attaque rapide avec un peroxyde alcalin, dans une bombe standard pour la micro-, la semi-micro- et la macroanalyse* (Cycle de conférences organisé par l'Administration française de l'I. G. Farben, Maison de la Chimie, 17 janvier 1951).

(2) J. A. Mc Hard, P. C. Servais et A. Clark, *Anal. Chem.*, 20, 1948, p. 325.

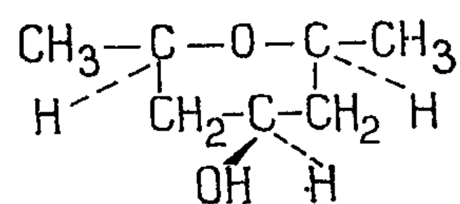
(3) H. Gilman et L. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2367; F. O. Guenther, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 118-120.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et Chimie, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

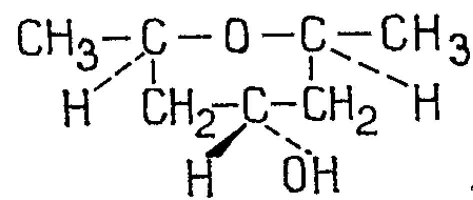
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation de la diméthyl-2.6 pyrone-4. Synthèses effectuées à partir du diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4.* Note (*) de MM. **Lucien Gouin**, **Olivier Riobé** et **Valentin Hérault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4 a été soumis successivement à l'action du chlorure d'acétyle, du mélange sulfochromique et du chlorure de thionyle. On obtient ainsi : le triacétate de l'heptanetriol-2.4.6, la diméthyl-2.6 tétrahydropyrannone-4 qui réagit avec certains magnésiens pour donner des alcools tertiaires tétrahydropyranniques, le diméthyl-2.6 chloro-4 tétrahydropyranne facilement transformé en dérivé dihydropyrannique qui peut additionner deux hydroxyles.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué que J. J. de Vrieze ([2]) avait obtenu, par réduction catalytique de la diméthyl-2.6 pyrone-4, l'heptanediol-2.4 et le diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4, ce dernier se présentant sous deux formes isomères. Il séparait ces deux formes par cristallisation fractionnée de leurs paranitrobenzoates et de leurs phényluréthanes; ces dernières fondent respectivement à 137° (isomère *cis-cis-cis*) et à 116-117° (isomère *cis-cis-trans*).



Cis-cis-cis



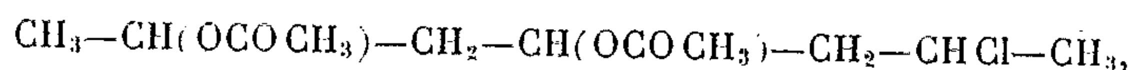
Cis-cis-Trans
(I)

Reprenant cette réduction, en présence de nickel de Raney, dans des conditions légèrement différentes (température : 100° environ; pression d'hydrogène : 100 kg), nous avons obtenu, à côté de l'heptanediol-2.4 déjà décrit ([1]), et avec un rendement moyen de 50 %, le seul diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4 cis-cis-*trans* (I) ($C_7H_{14}O_2$) : $É_{21}$ 95-96°; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,985. Calculé %, C 64,61; H 10,77; trouvé %, C 64,65; H 10,65. Ces constantes sont en bon accord avec celles données par R. Cornubert ([3]) qui précise que cet alcool cristallise, mais nous n'avons pas observé cette cristallisation.

La *phényluréthane* ($C_{14}H_{19}NO_3$) : F 116-117° (alcool à 50 %). Calculé %, C 67,47; H 7,63; N 5,62; trouvé %, C 67,85; H 7,85; N 5,80, est en tous points semblable à celle du diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4 cis-cis-*trans* décrit par J. J. de Vrieze.

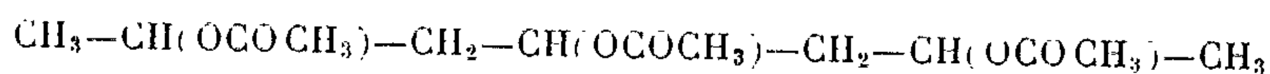
L'*ester acétique* du diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4 ($C_9H_{16}O_3$) : $É_{17}$ 87°, n_D^{20} 1,4355, d_4^{20} 0,993. Calculé %, C 62,79; H 9,30; CH_3CO 24,96;

trouvé %, C 62,65; H 9,35; CH_3CO 25,00, n'a pu être ouvert par l'anhydride acétique, même en opérant au-dessus de 200° en tube scellé. Mais l'action du chlorure d'acétyle vers 150° en présence de BF_3 donne avec un rendement de 20 % le *diacétate du chloro-6 heptanediol-2.4* ($C_{11}H_{19}ClO_4$) :



$É_{20}$ 146-148°; n_D^{12} 1,4460; d_4^{12} 1,091. Calculé %, C 52,70; H 7,58; Cl 14,17; trouvé %, C 52,80; H 7,65; Cl 14,20.

Chauffé avec l'acétate de potassium, au sein de l'anhydride acétique, le diacétate chloré se transforme en *triacétate de l'heptanetriol-2.4.6* :



$C_{13}H_{22}O_6$), $É_{16}$ 156°; n_D^{16} 1,4391; d_4^{16} 1,070. Calculé %, C 56,93; H 8,03; CH_3CO 47,08; trouvé %, C 56,65; H 7,70; CH_3CO 46,82. Les faibles rendements de toutes ces opérations ne nous ont pas permis jusqu'alors d'isoler le triol lui-même.

Deux réactions principales ont été essayées sur l'alcool (I) :

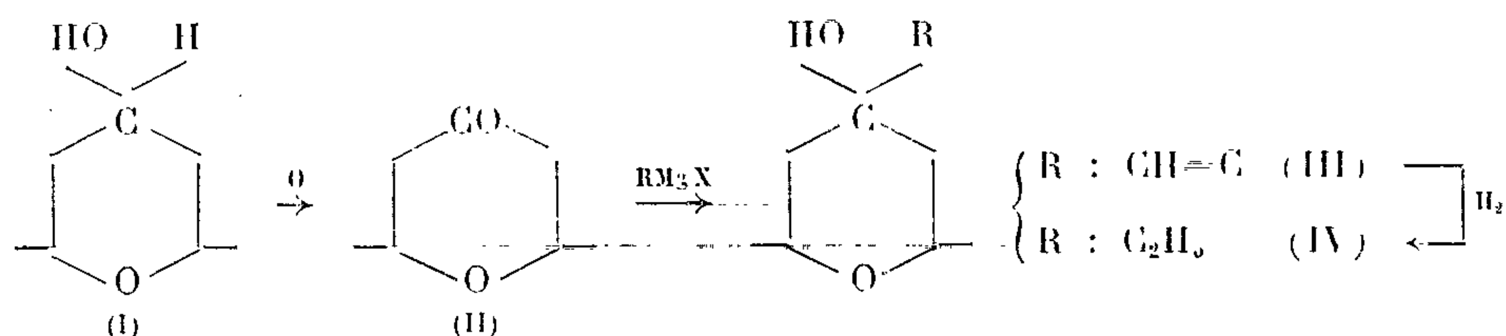
a. Oxydation. — A l'aide du mélange sulfochromique, le diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4 (I) a été transformé en *diméthyl-2.6 tétrahydropyrannone-4* (II) ($C_7H_{12}O_2$) : $É_{760}$ 168°; n_D^{17} 1,4425; d_4^{17} 0,980; Rdt 70 %. Calculé %, C 65,64; H 9,37; trouvé %, C 65,40; H 9,10. Ces constantes rejoignent celles décrites par R. Cornubert ([3]) et M. Delépine et G. Amiard ([4]).

Le point de fusion (172°) de la *dinitro-2.4 phénylhydrazone* de cette cétone ($C_{13}H_{16}N_4O_5$). Calculé %, C 50,65; H 5,19; N 18,18; trouvé %, C 51,00; H 5,15; N 18,20, est légèrement différent de celui donné par J. J. de Vrieze ([2]) qui indique, pour le même produit, un point de fusion de 177-178°.

La diméthyl-2.6 tétrahydropyrannone-4 peut être mise en opposition avec tous les organomagnésiens. Nous l'avons fait réagir sur le bromure d'éthynylmagnésium en solution dans le tétrahydrofuranne. Le *diméthyl-2.6 éthynyl-4 tétrahydropyrannol-4* (III) obtenu ($C_9H_{14}O_2$) bout à 100-110° sous 20 mm. Le liquide se prend en masse cristalline après 12 h de repos. Rdt 55 %. Il recristallise dans l'eau, avec 1 mol d'eau, F 91° ($C_9H_{16}O_3$). Calculé %, C 62,79; H 9,30; trouvé %, C 62,85; H 9,30. Recristallisé dans le benzène, il fond à 98° ($C_9H_{14}O_2$). Calculé %, C 70,13; H 9,09; trouvé %, C 69,80; H 9,05.

L'alcool tertiaire acétylénique est hydrogéné catalytiquement en présence de nickel de Raney. On obtient alors le *diméthyl-2.6 éthyl-4 tétrahydropyrannol-4* (IV) ($C_9H_{18}O_2$) : $É_{16}$ 93-94°; n_D^{15} 1,4570; d_4^{15} 0,972; Rdt 60 %. Calculé %, C 68,35; H 11,40; trouvé %, C 68,45; H 11,30.

Cet alcool est identique à celui obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur la diméthyl-2.6 tétrahydropyrannone-4 : $É_{21}$ 99°; n_D^{16} 1,4570; d_4^{16} 0,970; Rdt 85 %. Calculé %, C 68,35; H 11,40; trouvé %, C 68,15; H 11,40. Cette comparaison montre que nous n'obtenons qu'un seul isomère dont la structure n'a d'ailleurs pas été précisée.

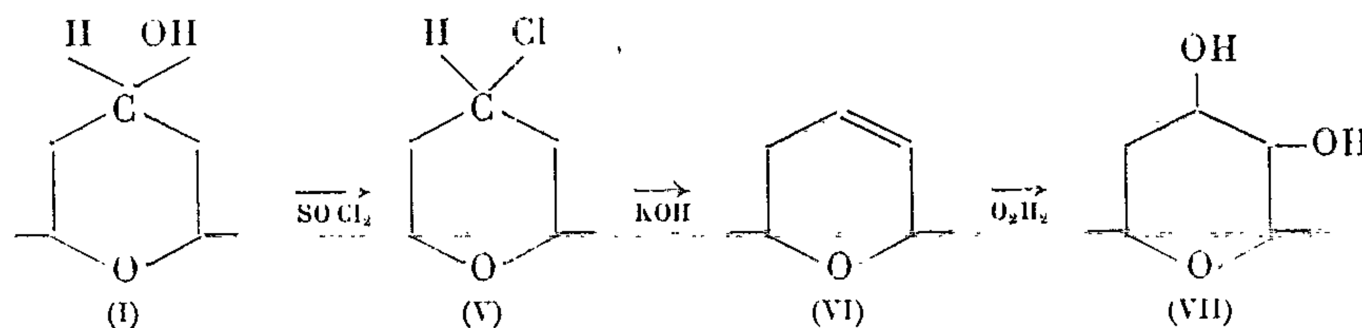


b. Estérification de l'alcool (I) *par* $SOCl_2$. — W. Borsche et R. Frank [5] avaient déjà préparé le dérivé chloré de l'alcool (I) par action de PCl_5 ou de PCl_3. Mais ils n'avaient pas déterminé les constantes. L'action de $SOCl_2$ les menait, non au chlorure, mais à un sulfite que nous avons nous-mêmes identifié par son point de fusion F 75° ($É_{10}$ 170°). Ce sulfite est prépondérant lorsque la réaction est terminée par un chauffage prolongé. L'opération a pourtant été menée à bien, et nous avons obtenu, avec un rendement de 40 %, le *diméthyl*-2.6 *chloro*-4 *tétrahydropyranne* (V) ($C_7H_{13}ClO$) : $É_{22}$ 64°; n_D^{22} 1,4490; d_4^{22} 1,011. Calculé %, C 56,57; H 8,75; Cl 23,91; trouvé %, C 56,80; H 8,85; Cl 23,55.

L'action de la potasse glycolique élimine une molécule de ClH; le *diméthyl*-2.6 *dihydro* Δ_3 *pyranne* (VI) ($C_7H_{12}O$) distillé avec un rendement de 86 %, bout à 112°; n_D^{15} 1,4360; d_4^{15} 0,870. Calculé %, C 75,00; H 10,71; trouvé %, C 74,45; H 10,72. M. Delépine et G. Amiard [6] avaient obtenu ce produit en décarboxylant le *diméthyl*-2.6 *dihydro* Δ_3 *carboxy*-3 *pyranne* et indiquaient des constantes très voisines.

Sur le dérivé dihydropyrannique, on additionne facilement l'eau oxygénée, en présence d'acide formique, et l'on extrait au Soxhlet avec le chloroforme, le *diméthyl*-2.6 *dihydroxy*-3.4 *tétrahydropyranne* (VII) ($C_7H_{14}O_3$) : $É_{10}$ 125-130°, Rdt 40 %. Calculé %, C 57,54; H 9,59; trouvé %, C 57,80; H 9,70, dont le *diacétate* ($C_{11}H_{18}O_5$) bout à 131° sous 12 mm; n_D^{15} 1,4480; d_4^{15} 1,098; Rdt 72 %. Calculé %, C 57,39; H 7,83; CH_3CO 37,39; trouvé %, C 57,60; H 7,90; CH_3CO 37,56.

Le diol cristallise lentement et fond à 27°. Ce point de fusion relativement bas est à rapprocher de celui d'un diol obtenu par l'un de nous en additionnant 2OH sur le butyl-2 dihydro Δ_3 pyranne : le *butyl*-2 *dihydroxy*-3.4 *tétrahydropyranne* ($C_9H_{18}O_3$) : $É_{18}$ 173°; F 65°.



(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) O. RIOBÉ, V. HÉRAULT et L. GOUIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1542.

(2) J. J. DE VRIEZE, *Rec. Trav. Chim.*, 66, 1947, p. 486.

(3) R. CORNUBERT, R. DELMAS, S. MONTEIL et J. VIRIOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 40.

(4) M. DELÉPINE et G. AMIARD, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 265.

(5) W. BORSCHE et R. FRANK, *Ber. d. Chem. Ges.*, 59 B, 1926, p. 237.

(6) M. DELÉPINE et G. AMIARD, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 309.

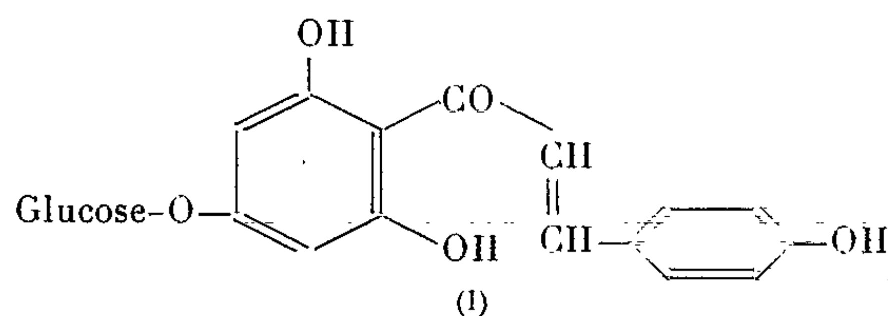
(Laboratoire de Chimie organique, Université Catholique de l'Ouest, Angers.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de la prunine, de la populnine et de la muménine.* Note (*) de M. **Henri Pachéco** et Mlle **Annie Grouiller**, présentée par M. Marcel Delépine.

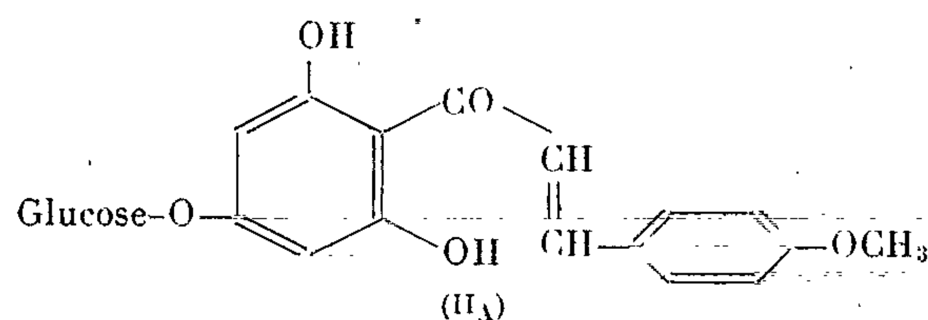
La prunine (III) a été préparée en chauffant le glucoside de chalcone correspondant (I) en milieu aqueux légèrement acide. La populnine (IV) et la muménine (VI) ont été obtenues respectivement à partir des glucosides de flavanones synthétiques (III) et (V).

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que deux glucosides de chalcones synthétiques : la glucosyloxy-4′ trihydroxy-2′.6′.4 chalcone (I) et la glucosyloxy-4′ dihydroxy-2′.6′ méthoxy-4 chalcone (II_A), traités à froid par l'eau oxygénée en milieu alcalin, puis, après neutralisation, par une solution bouillante de bisulfite de sodium, ne sont pas convertis en glucosides de flavonols correspondants, tandis que deux glucosides de flavanones naturels : la prunine (III) et l'hespéridine, ouverts en milieu alcalin, conduisent, après le même traitement, au glucoside-7 kaempférol (IV) ou populnine [2] et au rhamnoglucoside de la méthyl-4′ quercétine.

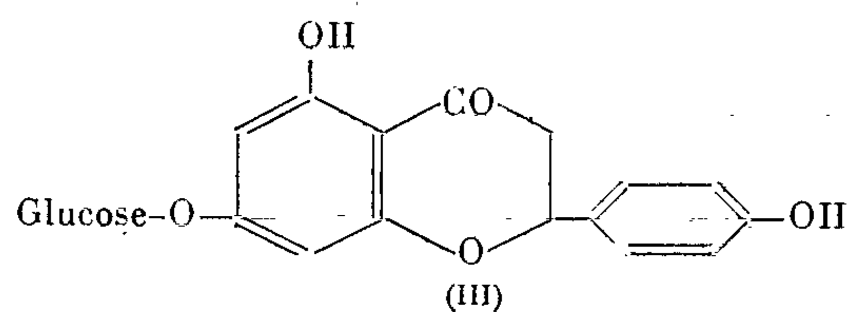
Cette constatation nous avait laissé penser que la différence de configuration de la double liaison entre les glucosides de chalcones naturels et synthétiques devait expliquer la différence de réactivité à l'eau oxygénée.



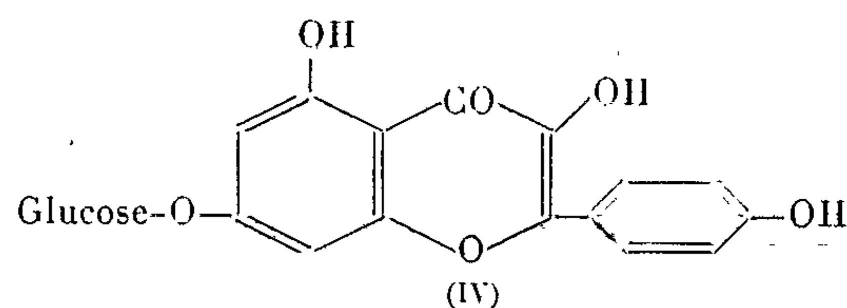
(I)



(II_A)

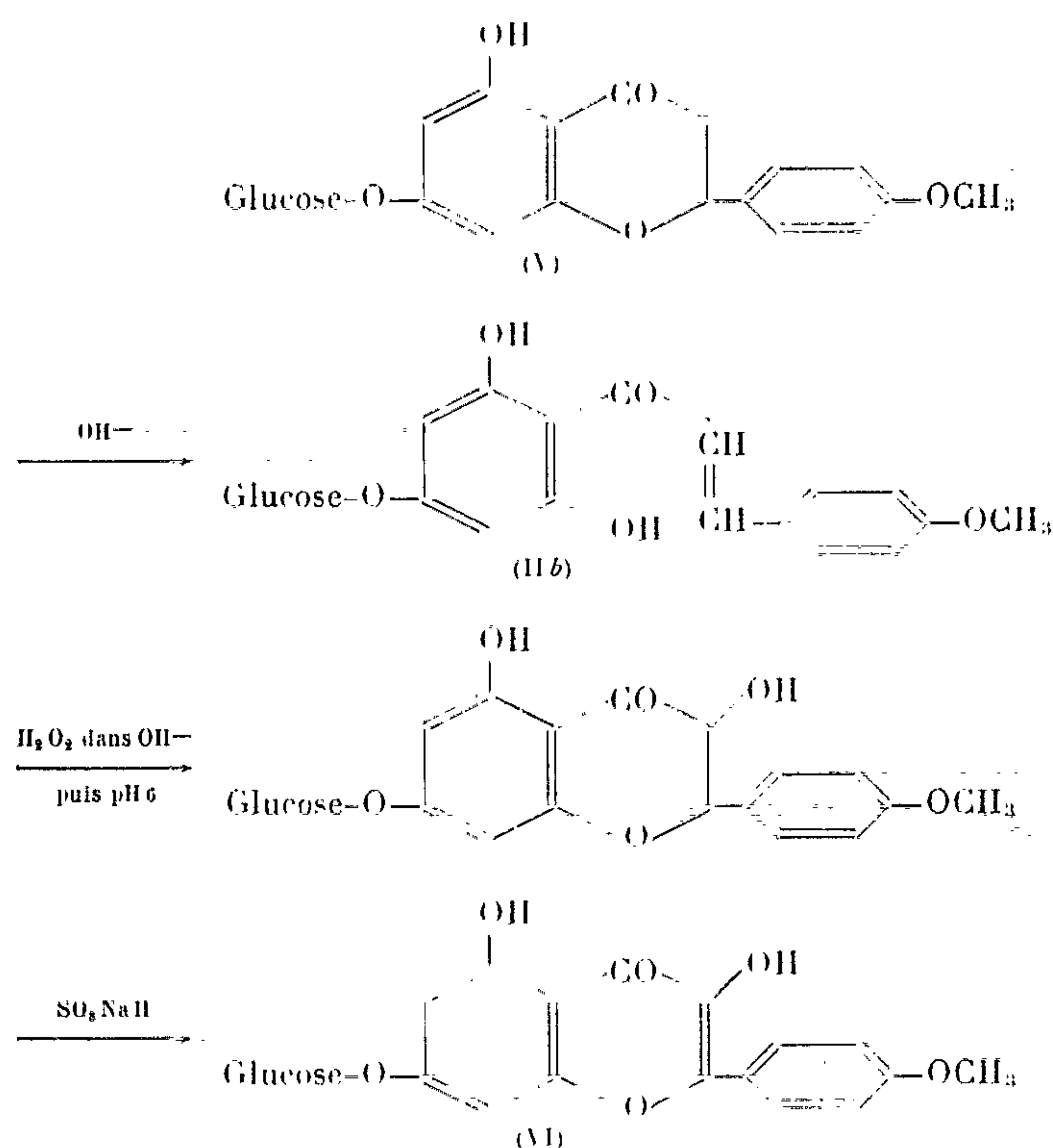


(III)



(IV)

Zemplen [3] avait réussi à préparer des glucosyloxy-7 flavanones, à partir des glucosyloxy-4′ chalcones, par chauffage en solution aqueuse; en particulier, à partir du glucoside de chalcone (II_A), il avait obtenu la méthyl-4′ prunine ou isosakuranine (V). A partir de ce composé, nous avons synthétisé, d'après la technique suivante, le glucoside-7 kaempféride (VI) qui s'est révélé identique à la muménine [4].



Technique A. — 200 mg d'isosakuranine (V), préparée selon Zemplen [3], sont dissous dans 4 ml d'une solution de soude 2 N, refroidie vers 0°. Après addition de 0,19 ml d'eau oxygénée à 30 %, la solution est abandonnée 24 h vers 0°. Après une nouvelle addition de 0,19 ml d'eau oxygénée à 30 % et un nouveau séjour vers 0° pendant 24 h, le pH est ajusté à 6 avec de l'acide acétique. La solution est d'abord laissée 48 h vers 0° puis, après addition de 490 mg de bisulfite de sodium, elle est chauffée à reflux pendant 2 h. Après refroidissement se dépose un produit jaune verdâtre qu'on essore et fait cristalliser dans le mélange eau-méthanol (1-1).

Le glucoside-7 kaempféride ainsi obtenu a les mêmes caractéristiques que la muménine [4] : F 312° (bloc Maquenne); spectre ultraviolet (alcool), trois maximums à 269,323 et 367 mμ; même R_f dans différents systèmes de solvants; même spectre infrarouge (KBr).

La synthèse de la prunine (III) n'avait encore jamais été réalisée. Nous l'avons obtenue à partir du glucoside de chalcone (I), en nous inspirant du procédé de Zemplen [3] :

Technique B. — 300 mg de glucosyloxy-4′ trihydroxy-2′.6′.4 chalcone (I) sont chauffés à reflux pendant 3 h dans 14 ml d'une solution aqueuse de ClH à 0,15 %. Après élimination par lavage à l'éther d'une petite quantité de flavanone libérée par l'hydrolyse, la solution est neutralisée et concentrée sous vide au bain-marie; la prunine précipite. Après essorage, elle est recristallisée dans l'eau.

Ce produit est identique au produit naturel, précédemment extrait par l'un de nous de *Prunus Mahaleb* ([6]) : même point de fusion, même R_f et spectres infrarouges (KBr) superposables. La prunine synthétique, traitée suivant la technique A, conduit au glucoside-7 kaempférol (IV); le produit obtenu a les mêmes caractéristiques que la populnine ([2]) et que le glucoside-7 kampférol que l'un de nous avait déjà obtenu par hydroxylation de la prunine naturelle ([7]) ou par déshydrogénation du glucoside-7 aromadendrine ([8]) : F 278°, spectre ultraviolet (alcool), trois maximums à 265, 325 et 370 mμ, même R_f, même spectre infrarouge (KBr).

Ces résultats confirment que seuls les glucosides de chalcones provenant de l'ouverture des glucosides de flavanones en milieu alcalin conduisent aux glucosides de flavonols. Les glucosides de chalcones synthétiques, sous l'action de l'eau oxygénée en milieu alcalin, donnent d'autres produits dont la structure est à l'étude. L'hydroxylation de la double liaison semble bien conditionnée par sa configuration; nous essayons de déterminer laquelle des deux formes naturelle ou synthétique est cis.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) H. Pachéco et Mlle A. Grouiller, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3432.

(2) K. Neelakantam, P. S. Rao et T. R. Seshadri, *Chem. Abstracts*, 37, 1943, p. 4423.

(3) G. Zemplen et R. Bognar, *Ber.*, 75, 1942, p. 1432.

(4) M. Hasegawa, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 408-409 (échantillon donné par le professeur M. Hasegawa).

(5) G. Zemplen et R. Bognar, *Ber.*, 75, 1942, p. 1043-1047.

(6) H. Pachéco et Mlle A.-M. Brachet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1106.

(7) H. Pachéco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1077.

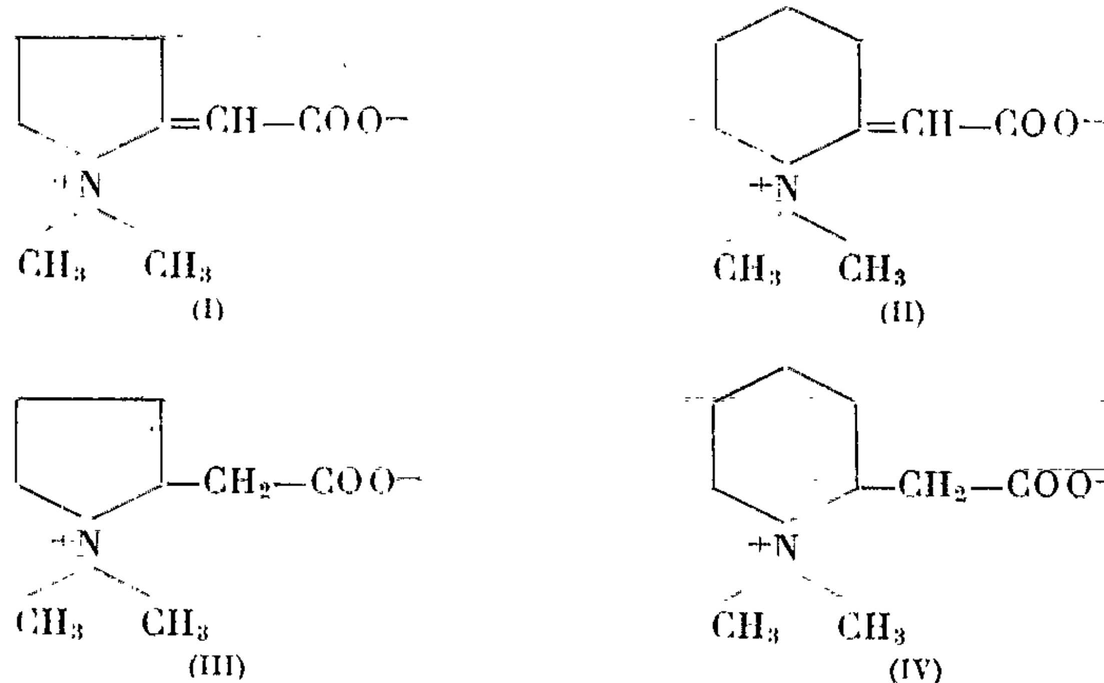
(8) H. Pachéco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1653.

(*Service de Chimie biologique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue A.-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

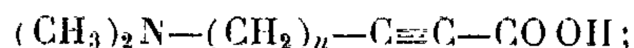
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les aminoacides et leurs dérivés. Synthèse de deux bétaïnes hétérocycliques, homologues de la stachydrine et de l'homostachydrine.* Note (*) de M. **Martin Olomucki**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'hydrogénation catalytique (palladium sur alumine) des deux composés précédemment décrits, de formules supposées (I) et (II), a permis de confirmer leur structure. En effet, on obtient ainsi des bétaïnes hétérocycliques saturées, respectivement (III) et (IV). L'identité de ces dernières a été vérifiée en effectuant leur synthèse par une autre voie.

Nous avons récemment décrit [(1), (2)] la synthèse de deux composés auxquels nous avons attribué les formules des bétaïnes hétérocycliques (I) et (II).



Rappelons que ces produits résultent de synthèses qui, habituellement, nous conduisent aux aminoacides acétyléniques de formule



$$(CH_3)_2N-(CH_2)_n-C\equiv C-COOH;$$

cependant, lorsque $n = 3$ ou 4, on obtient des corps dont les propriétés, incompatibles avec la structure d'aminoacides acétyléniques, correspondent bien, par contre, à celles qu'on peut prévoir pour des composés de formule (I) et (II).

Il nous a semblé intéressant d'étudier l'hydrogénation catalytique de ces deux nouvelles substances.

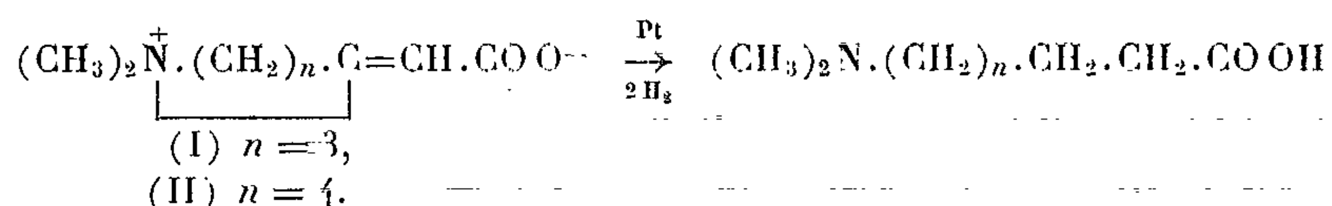
En effet, il devait être possible de vérifier si nous obtenons ainsi les bétaïnes saturées correspondantes (III) et (IV) en effectuant, parallèlement, la synthèse de ces dernières à partir des composés qui contiennent déjà un hétérocycle. Nous pourrions apporter de cette façon un nouvel argument en faveur des formules proposées pour les produits (I) et (II).

D'autre part, ces bétaïnes saturées pouvaient présenter en elles-mêmes un intérêt par leur parenté avec certains produits naturels : la stachydrine (V), isolée de la racine de *Stachys tuberifera*, et l'homo-

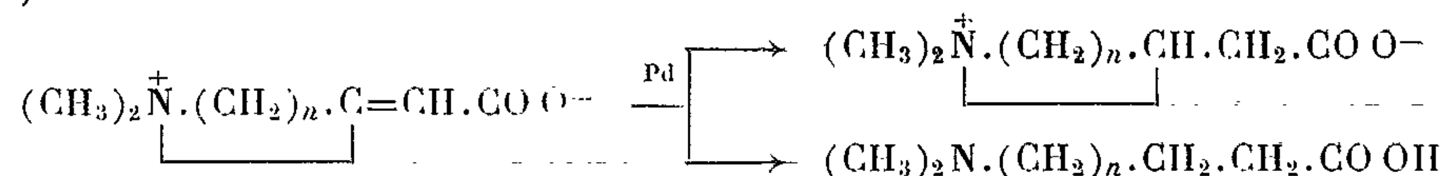
stachydrine (VI), découverte récemment dans les graines d'alfalfa (*Medicago sativa* L. Grimm) ([3]).



Dans les deux Notes précédentes [([1]), ([2])] nous avons déjà indiqué qu'en présence de platine-Adams, les composés (I) et (II) absorbent deux molécules d'hydrogène : l'hydrogénation s'accompagne d'une hydrogénolyse de la liaison 1-2 de l'hétérocycle et conduit exclusivement à des aminoacides saturés :



Par contre, en présence de palladium sur alumine, la réaction se déroule différemment. L'absorption d'hydrogène, légèrement variable d'une expérience à l'autre, ne dépasse pas 1,5 mole. On observe ici aussi une hydrogénolyse, qui se manifeste par une apparition d'acidité, dosable en milieu alcoolique en présence de phénolphtaléine; cette acidification est cependant inférieure à celle qui a lieu au cours des hydrogénations au platine. On pouvait donc s'attendre dans ce cas à la formation, à côté des aminoacides, des bétaïnes saturées :



Nous avons pu, effectivement, isoler ces composés en opérant de la manière suivante :

A l'issue de l'hydrogénation, en solution alcoolique, d'une bétaïne non saturée, on filtre et prélève un échantillon pour contrôler, par un dosage en présence de phénolphtaléine, l'acidité apparue; celle-ci est égale, sensiblement, à un tiers d'équivalent par mole d'hydrogène absorbé. Le reste de la solution est soumis à une nouvelle hydrogénation en présence de platine-Adams, pour supprimer les petites quantités de matière première qui peuvent subsister (il est, en effet, difficile de séparer par la suite les bétaïnes éthylénique et saturée). La solution est alors filtrée et évaporée à sec. Le résidu solide est digéré à l'acétone à chaud, puis essoré. La partie insoluble est constituée par un produit neutre dans l'alcool vis-à-vis de la phénolphtaléine, tandis que le filtrat contient une fraction qui est acide dans les mêmes conditions.

L'hydrogénation du composé (I) nous a ainsi fourni : *a*. une fraction neutre (A), F 175-177°, donnant un chlorhydrate de F 215-218° et un

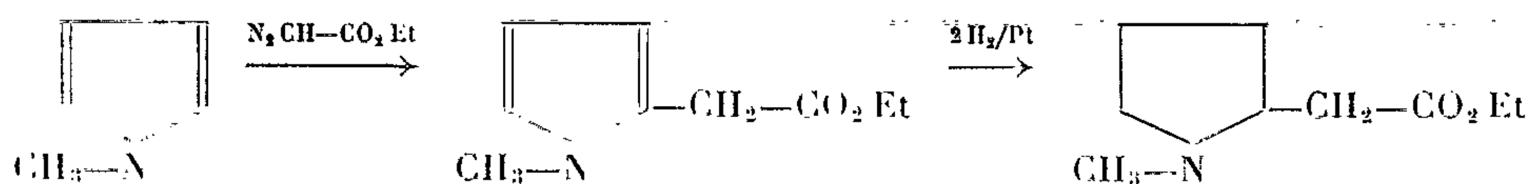
picrate de F 165° et *b.* une fraction acide, F 108°, non abaissé par mélange avec le diméthylamino-6 hexanoïque, $(CH_3)_2N-(CH_2)_5-COOH$, obtenu par une autre voie [(2), (4)].

L'hydrogénation du chlorhydrate du composé (I) se déroule de façon analogue à celle de la bétaïne libre. A la fin de l'opération, nous avons isolé une fraction insoluble dans l'acétone, F 215-218°, et un produit soluble dans ce solvant, F 104°, non abaissé par mélange avec le chlorhydrate de diméthylamino-6 hexanoïque témoin [(2), (4)].

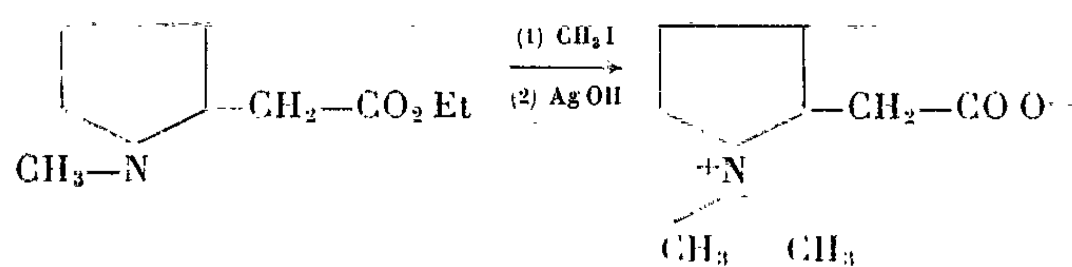
Par hydrogénation de la bétaïne (II) nous avons obtenu : *a.* un produit neutre (B), F_{inst} 180-185°, donnant un chlorhydrate de F 222-224° et un picrate, F 156°; *b.* une fraction acide, F 43°, non abaissé par mélange avec le diméthylamino-7 heptanoïque, $(CH_3)_2N-(CH_2)_6-COOH$, obtenu par une autre voie (4); chlorhydrate : F et F_{mixte} 131°.

Nous avons alors entrepris la synthèse des deux bétaïnes hétérocycliques saturées qui devaient nous servir de témoins pour l'identification des produits neutres (A) et (B).

Pour obtenir la méthylbétaïne de l'acide homohygrinique (III), nous avons d'abord préparé, selon les indications de la littérature (5), l'homohygrinate d'éthyle :

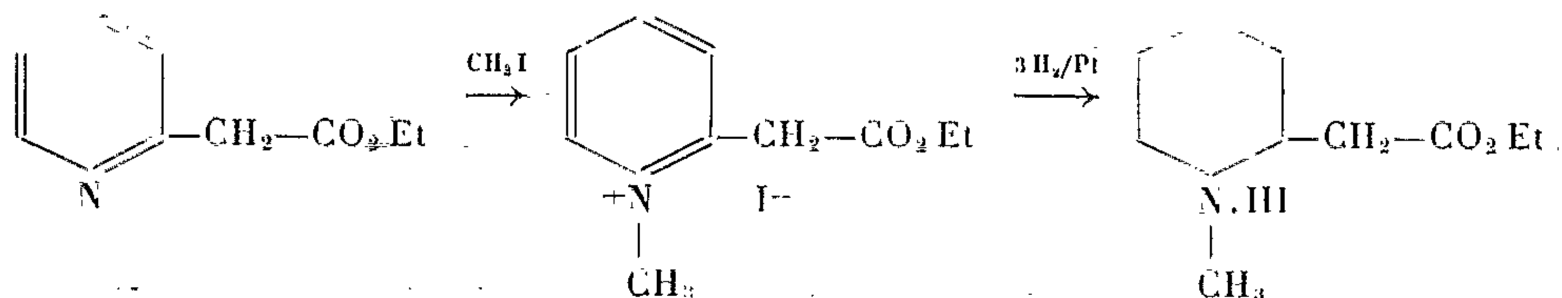


puis transformé ce dernier en bétaïne par action successive de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent :



Le point de fusion de cette bétaïne est le même que celui du composé (A), non abaissé pour le mélange. De même, son chlorhydrate et son picrate se sont montrés identiques aux dérivés correspondants du produit (A).

Nous avons ensuite synthétisé la deuxième bétaïne, en passant par le méthyl-1 pipéridyl-2 acétate d'éthyle, préparé par la voie schématisée ci-dessous [(6), (7), (8)] :



que nous avons traité par l'iodure de méthyle, puis par l'oxyde d'argent. La bétaïne (IV) ainsi obtenue s'est montrée identique au composé (B); la comparaison des chlorhydrates et des picrates nous a également permis de confirmer leur identité.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2239.
(2) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1130.
(3) G. Wiehler et L. Marion, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 339.
(4) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 286; *Bull.* (sous presse).
(5) W. E. Sohl et R. L. Shriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3828.
(6) C. H. Tilford et M. G. v. Campen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2431.
(7) N. Sperber, M. Sherlock, D. Papa et D. Kender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 704.
(8) N. Sugimoto et S. Saito, *J. Pharm. Soc.* (Japan), 73, 1953, p. 757.

(*Centre National de la Recherche Scientifique*
et *Institut National de Recherche Chimique appliquée.*)
Le Bouchet, par Vert le Petit (S.-et-O.)

GÉOLOGIE. — *La formation de bentonite dans le cycle du volcanisme sub-marécageux dans le bassin lignitifère de Bogovina* (*Yougoslavie*). Note (*) de M. **Douchan Stangatchilovitch**, présentée par M. Pierre Pruvost.

D'une étude sédimentologique du bassin de Bogovina, l'auteur conclut à l'existence d'un volcanisme d'âge miocène en Serbie orientale.

Se basant sur la découverte d'*Anthr.* (*Microbunodon*) *minus* Cuv., V. Laskarev ([1]) avait conclu que les couches à lignite (braunkohle) appartiennent à l'Oligocène le plus jeune. V. K. Petković [([2]), ([3])] avait isolé sur la feuille Zaječar (Serbie orientale) de la carte géologique au 1/100 000, le bassin de Bogovina considéré comme formé d'Oligocène d'eau douce sur une étendue d'environ de 4,5 km², et attribué à une dépression tectonique liée à la dislocation de Zlot.

Cette dépression passe par un bref stade lacustre avec une sédimentation calme. Après le remplissage du lac par des sédiments argileux et marneux, la dépression devient un véritable marécage avec une abondante végétation et des conditions favorables à l'accumulation du matériel végétal. Une légère oscillation du niveau d'eau dans cette tourbière a provoqué le dépôt de marnes, d'argiles marneuses, souvent riches en matériaux carbonés et en bentonite. Ces sédiments apparaissent en intercalations d'épaisseurs variables et alternent avec des couches de lignite, celles-ci totalisant une épaisseur de 0,5 à 15,0 m et le plus souvent de 6 à 15 m.

L'épaisseur de bentonite dans la série charbonneuse peut atteindre 0,70 m, rarement 1,5 m et varie le plus souvent de 0,10 à 0,40 m. La série charbonneuse, correspondant à la tourbière formée dans les plus profondes dépressions du paléorelief karstifié, contient deux couches de bentonite, qui alternent avec le charbon. Cependant, une couche de bentonite, au toit immédiat de la série charbonneuse, se rencontre dans les zones peu épaisses de la tourbière, formées sur les parties les plus élevées du paléorelief. Cette couche est l'équivalent de la couche supérieure de bentonite des parties les plus profondes de la tourbière.

L'argile bentonitique est de couleur gris blanc ou verdâtre, riche en matières charbonneuses. Elle est représentée par de la montmorillonite très colloïdale. Dans certaines parties du bassin l'altération de la cendre volcanique n'est pas complète et elle s'est déposée comme un tuf d'une structure pélitique. Les fragments de matière vitreuse isotrope contiennent des enclaves de quartz, de biotite, de feldspath, de zircon et d'apatite.

La présence de deux couches de bentonite démontre indubitablement le fait que le marécage a été rempli à peu près complètement, à deux reprises, par des torrents de cendre volcanique. Le point d'éruption se

trouvait au-dessous du niveau marécageux, sur une dislocation entre des calcaires urgoniens et des sédiments sénoniens ou des couches andésitiques-trachytiques d'un volcanisme prélacustre qui s'était aussi développé dans cette zone instable. Les cas de volcanisme submarécageux et sublacustre accompagnés de pluies de cendres périodiques sont très fréquents et il semble qu'on insiste trop sur la possibilité d'apports par voie éolienne de cendres provenant de régions d'éruption éloignées, car ce cas est assez rare.

La présence du volcanisme, les faits sédimentologiques et paléogéographiques, les éléments de comparaison avec les bassins voisins qui étaient autrefois en liaison avec le bassin de Bogovina, ainsi que la possibilité de la persistance de l'*Anthr. minus* jusque dans le Miocène inférieur, conduisent à la conclusion que les couches de base et les couches charbonneuses correspondent au Burdigalien-Helvétien. D'abord tourbière, le bassin est devenu peu à peu un lac où se déposaient des sédiments marneux et argileux. Cette évolution du bassin est en relation avec l'ingression tortonienne qui est, de même que le volcanisme dans ce bassin, la conséquence de mouvements miocènes se rattachant à la phase orogénique styrienne.

V. Petković ([4]) avait constaté que, dans le massif andésitique de Timok, les éruptions avaient eu lieu avant, durant, et après le Sénonien. K. V. Petković ([5]) pense que les éruptions post-sénoniennes ont été les plus fréquentes et les plus longues. Par ailleurs, la plupart des auteurs admettent que la majeure partie de l'activité éruptive de la Serbie orientale se rattache au Tertiaire. M. Drovenik, I. Antonijević et I. Mićić ([6]) considèrent cependant comme douteuse cette attribution. La présence du volcanisme miocène dans le bassin de Bogovina est la première preuve directe du volcanisme tertiaire dans la fosse sénonienne de la Serbie orientale.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) *Ann. Géol. de la Pén. Balk.*, 13, n° 1, Belgrade, 1925.

([2]) Édition du Service géologique du Royaume de Yougoslavie, Belgrade, 1933.

([3]) *Bull. Acad. roy. serbe des Sciences et des Arts*, 140, n° 1, classe 67, Belgrade, 1930.

([4]) *Bull. Acad. roy. serbe des Sciences et des Arts*, 140, n° 1, classe 67, Belgrade, 1930.

([5]) *Glasnik Srpske akademije nauka*, knj. 1, sv. 1-2, Beograd, 1949.

([6]) *Vesnik, Geologija*, knj. 20, Beograd (sous presse).

GÉOLOGIE. — *Présence de discontinuités dans la série siliceuse du massif d'Ambin (Alpes franco-italiennes).* Note (*) de M. **Marc Gay**, transmise par Léon Moret.

La cartographie des formations métamorphiques de la série siliceuse du massif d'Ambin révèle l'existence de trois discontinuités. Cette série présente des analogies avec celles décrites dans des régions homologues voisines.

Le massif cristallin interne d'Ambin, en fenêtre dans les schistes lustrés, est une grossière coupole de formations paléozoïques métamorphiques, à laquelle adhère encore localement une couverture mésozoïque, elle aussi métamorphique. Une distinction s'y impose très vite entre une série supérieure calcaire, et une série siliceuse sous-jacente (expressions dues à J. Goguel). La seconde nous intéressera seule; elle comprend, de haut en bas, les termes suivants :

I. Quartzites massifs, parfois conglomératiques à la base.

II. Quartzites phylliteux et schistes verts.

III. Gneiss albitiques verts ou violets, prasinites rubanées, conglomérats; leptynites.

IV. Gneiss albitiques ou micaschistes gris, amphibolites.

Les quartzites massifs I sont réputés werféniens. Les gneiss ou micaschistes gris, et amphibolites (IV), partie la plus profonde que l'érosion ait atteinte, représentent le Carbonifère, ou quelque chose de plus ancien.

C'est à J. Goguel et P. Laffitte [1] qu'on doit les observations préliminaires; ils proposent l'idée d'un métamorphisme unique, alpin, ayant affecté une série continue, carbonifère, permienne, et triasique; les conglomérats leur permettent de séparer, dans le socle des quartzites werféniens, deux unités de lithologie sensiblement différente, susceptibles d'être rapportées, l'une au Permien, l'autre au Houiller. La première correspond aux termes II et III de la coupe ci-dessus, la seconde au terme IV.

Les deux Notes de R. Michel [[2], [3]] indiquent fort bien cette opposition entre un « groupe de la Clarea » (micaschistes quartzeux à glaucophane, ou gneiss albitiques, également à glaucophane) (IV), et un groupe supérieur « d'Ambin », formé de gneiss albitiques à phengite et chlorite; ces deux groupes constituent le socle antehouiller, polymétamorphique, d'un Trias discordant.

En 1958, J. Goguel met l'accent sur les conglomérats, et souligne en outre le faciès de « schistes quartzeux » (ce sont nos quartzites phylliteux et schistes verts II) qui s'individualise au sommet du Permien présumé; il rend compte aussi, de façon très nuancée, « d'une certaine concordance, ou tout au moins d'une accordance » entre le Trias et les formations sous-jacentes [4].

F. Ellenberger, enfin ([5]), appuie pleinement l'hypothèse d'une série continue; le Werfénien (I) succéderait à un Permo-Trias (II) passant lui-même à la base à un Permien (III); IV serait le Carbonifère.

A la lumière des observations recueillies au cours de deux étés passés dans le massif d'Ambin, je vais m'efforcer de préciser les rapports qui existent entre les différents termes distingués.

Toute coupe intéressant I, II et III laisse une troublante impression d'unité. En quelques mètres, progressivement, les quartzites massifs se chargent à leur base en minéraux phylliteux, pour faire place à un ensemble vert, constitué par une alternance au demeurant fort capricieuse de schistes et de niveaux plus grossiers allant jusqu'à des microconglomérats riches en dragées de quartz rose. Cet ensemble se fond lui-même dans les gneiss albitiques, sans qu'il soit possible de lui assigner une limite inférieure précise. Mais, à l'échelle du massif, les choses paraissent bien différentes, et l'on s'aperçoit que quartzites phylliteux et schistes verts II, dont l'épaisseur semble varier régulièrement, manquent totalement au Nord-Est et au Sud-Ouest. Amincissement aussi des quartzites I, vers le Sud et vers l'Est; parfois, même, disparition. Il y a donc biseau stratigraphique du Werfénien, comme de l'unité quartzo-phylliteuse II, sous-jacente. Notons que cet amincissement du Werfénien, bien mieux que le comportement tectonique différentiel invoqué par J. Goguel ([6]), permet d'expliquer la rareté relative des quartzites dans les écailles accumulées sur le versant occidental italien d'Ambin.

L'opposition pétrographique et lithologique évidente des termes III et IV posait autrement le problème. Cette opposition est accusée par la nature détritique des gneiss verts ou violets, avec leurs épisodes conglomératiques, nombreux et assez bien suivis à la base, plus rares au-dessus. Si bien qu'en falaise, il est souvent possible de mettre le doigt — littéralement — sur le contact. Bien sûr, dans des conditions d'affleurement moins favorables, on ne peut guère espérer qu'une précision de l'ordre du décamètre, et l'on a, là encore, l'impression d'un passage progressif. Toutefois, la cartographie des grands ravins italiens rend manifeste la discordance de l'ensemble III sur l'ensemble IV raviné, et ce grâce aux amphibolites (IV), zone repère précieuse qu'on a toutes raisons de supposer concordante avec les formations encaissantes. Bien que complexe dans le détail, cette zone amphibolique, d'une puissance moyenne de 20 m, est fort constante. Une épaisseur importante (elle peut excéder 100 m, compte tenu des replis de détail) de gneiss et de micaschistes gris la recouvre par endroits; les gneiss albitiques III en sont ailleurs le toit immédiat.

Certes, on ne saurait passer sous silence les décollements, et le rabotage dont ils s'accompagnent inévitablement. Les exemples en sont nombreux dans la partie supérieure de la série d'Ambin, où les différences de propriétés mécaniques sont marquées. Moins fréquents dans les zones basses, ils intéressent essentiellement le contact III-IV : l'assise broyée visible dans

les parois du Grand Cordonnier atteste assez bien leur existence que J. Goguel avait déjà notée ailleurs (²). On aurait tort, toutefois, d'exagérer l'importance de ces mouvements tangentiels, en leur attribuant la disparition de la totalité des formations manquantes. Même à des niveaux où une tectonique de couverture est de règle, la part de tels facteurs reste bien modeste.

Nous voici bien loin de l'apparente continuité à laquelle ne peut manquer de conclure toute reconnaissance préliminaire. Trois discontinuités séparent, en fait, les quatre unités distinguées dans la série silicieuse du massif d'Ambin. Celle qui marque la base du Werfénien (I-II) représente une interruption de la sédimentation que personne, à ma connaissance, n'avait encore indiquée. Les deux autres, par contre, semblent avoir des équivalents dans certaines régions homologues voisines. On peut ainsi paralléliser notre discontinuité II-III avec la discordance saalienne décrite dès 1955 dans la Zone houillère par J. Fabre, R. Feys et C. Greber [7], puis signalée plus tard par A. Michard [8], et P. Vialon [9], respectivement dans la zone d'Acceglio-Longet, et le massif de Dora-Maïra. Quant à notre discontinuité inférieure (III-IV), on peut la rapprocher de la discordance asturienne également reconnue par Fabre, Feys et Greber. Ces auteurs s'appuyaient sur des arguments paléontologiques; personnellement, je ne puis invoquer que des analogies de faciès; aussi je préfère l'expression retenue par A. Michard : « discordance hercynienne majeure ».

(*) Séance du 27 mai 1963.

(¹) J. Goguel et P. Laffitte, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 2, 1952, p. 575-595.

(²) R. Michel, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 9, 1956, p. 121-123.

(³) R. Michel, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 9, 1957, p. 150-152.

(⁴) J. Goguel, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 2, 1958, p. 229-231.

(⁵) F. Ellenberger, *Étude géologique du pays de Vanoise* (*Thèse ; Mém. Carte géol. Fr.*, 1958).

(⁶) J. Goguel, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 5, 1955, p. 65-75.

(⁷) J. Fabre, R. Feys et C. Greber, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 5, 1955, p. 233-242.

(⁸) A. Michard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 52-61.

(⁹) P. Vialon, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1820.

(Laboratoire de Géologie appliquée de la Faculté des Sciences de Lyon.)

PÉDOLOGIE. — ΔpH, pH *et nature des minéraux argileux des sols et sous-sols du département de la Vienne.* Note (*) de MM. **Jean Franc de Ferrière, Georges Millot,** Mlle **Hélène Paquet** et M. **Cyrille-Étienne Riedel**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le Δ pH est la différence entre les mesures de pH effectuées sur deux suspensions du même sol, l'une dans l'eau distillée, l'autre dans une solution de KCl normal. Le Δ pH est fonction de la nature des minéraux argileux présents dans le sol étudié. De plus, le Δ pH s'élève des sols basiques aux sols moyennement acides pour s'abaisser ensuite rapidement pour les sols très acides.

Introduction. — Les mesures de pH des sols ont été de longue date effectuées par deux méthodes différentes : 1° en présence d'eau distillée; c'est la méthode généralement adoptée par les pédologues, 2° en présence d'une solution de KCl normal; c'est une méthode préférée par certains agronomes. Jusqu'ici, il a toujours été admis que les différences entre les chiffres fournis par ces deux méthodes variaient d'une façon désordonnée et qu'il n'était pas possible d'en tirer de conclusions utiles. Nous apportons aujourd'hui une série de résultats qui expliquent ces différences et permettent certaines applications pratiques.

Mesures et méthodes. — Une étude générale des sols du département de la Vienne a été entreprise par l'un de nous. A cette occasion, la détermination des pH de nombreux sols et sous-sols a été effectuée à l'Institut d'Analyses et d'Essais du Centre-Ouest, à Poitiers, par deux méthodes différentes : d'abord à l'eau distillée, ensuite à l'aide d'une solution de KCl normal (1 partie de terre pour 2,5 de solution). La solution de KCl provoque un échange de bases entre les ions K^+ de la solution et les ions H^+ du complexe absorbant.

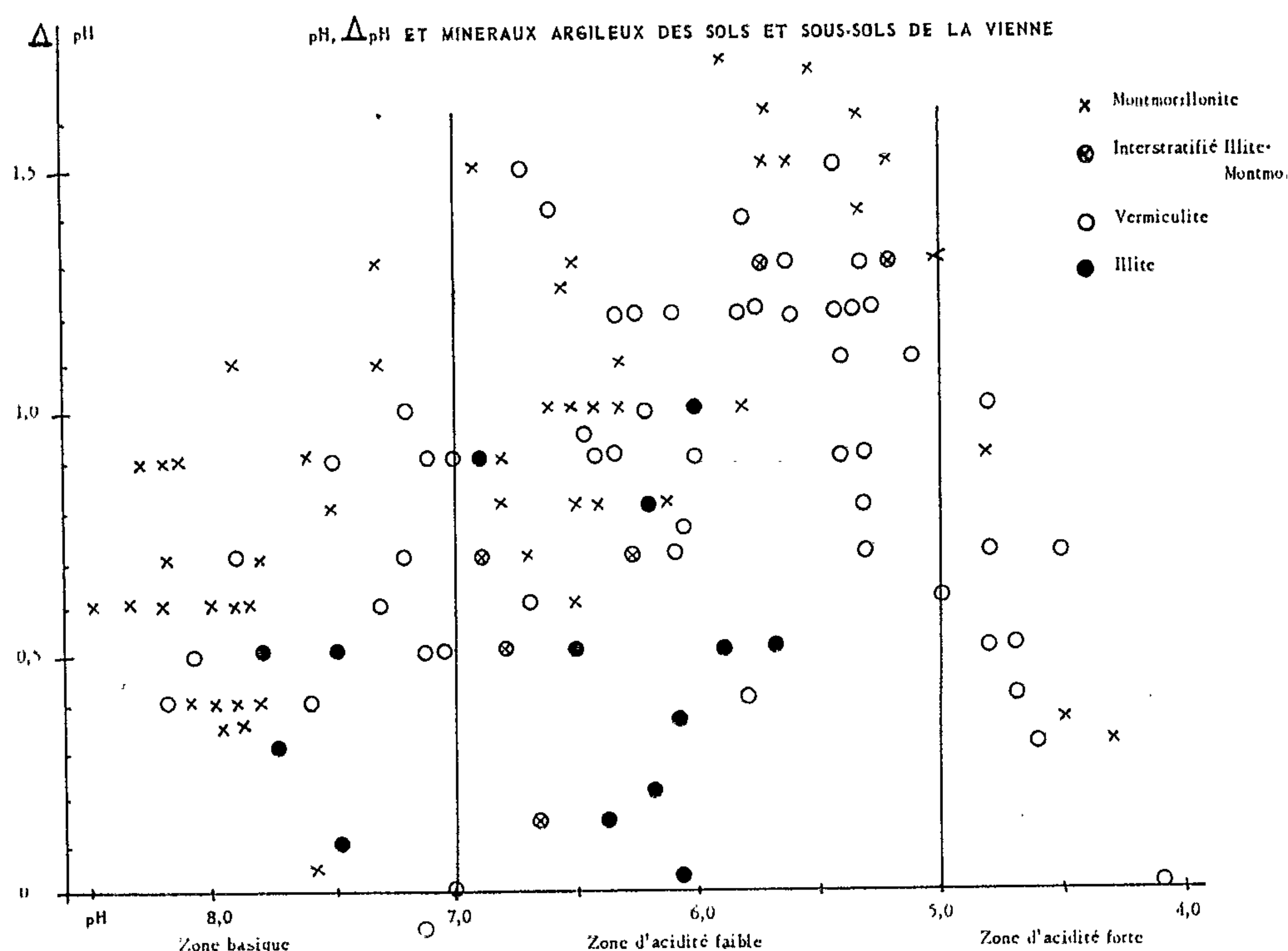
Le pH mesuré avec KCl est toujours plus faible qu'avec l'eau distillée. On appelle ici ΔpH la différence des pH des sols mesurés à l'équilibre avec l'eau distillée ou la solution KCl.

Par ailleurs, les minéraux argileux présents dans les sols et sous-sols ont été déterminés au Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg. Les minéraux argileux sont des mélanges complexes : on a pu classer les sols par le minéral argileux qui les caractérise en fonction de l'ouverture plus ou moins grande de ses feuillets. On a retenu quatre types de sols différents.

Représentation graphique. — Les résultats sont présentés graphiquement. En abscisse, sont portés les pH obtenus à l'eau distillée et en ordonnée, les ΔpH. Les assemblages argileux sont représentés en utilisant, pour les quatre types de sols, quatre signes distinctifs : ● pour les sols à illite accompagnée seulement de kaolinite, ○ pour les sols à vermiculite accompagnée presque toujours d'interstratifiés illite-vermiculite et d'illite, × pour les sols à montmorillonite accompagnée généralement

de kaolinite ou d'illite, ⊗ pour les sols à interstratifiés illite-montmorillonite sans montmorillonite vraie.

On remarquera que seul le premier signe correspond à des minéraux argileux dont les feuillets sont étroitement joints par des ions interfoliaires K^+. Au contraire, les illites-vermiculites, puis les vermiculites présentent des feuillets progressivement ouverts sous l'influence des eaux météoriques acides. Enfin, les montmorillonites présentent une ouverture maximale des feuillets. A l'état naturel, dans les roches mères



non lessivées, leurs espaces interfoliaires sont garnis par des couches d'eau et des cations alcalino-terreux Mg^{++} et Ca^{++}. Ces cations s'échangent progressivement contre des ions H^+ lors du lessivage des sols. Celui-ci se traduit en même temps par une baisse du pH, qui peut descendre jusqu'au voisinage de pH 4.

Représentation statistique des résultats. — La surface du graphique a été divisée en trois zones : zone basique, zone d'acidité faible et zone d'acidité forte.

1° Les points figuratifs des *sols illitiques* correspondent à des ΔpH relativement faibles et sont absents de la zone d'acidité forte.

2° Les points figuratifs des *sols vermiculitiques*, limités vers le haut par une courbe en cloche, dessinent une auréole au-dessus et à droite des points figuratifs des précédents.

3° Les points figuratifs des *sols montmorillonitiques* forment une seconde auréole, également limitée par une courbe en cloche, débordant vers le haut celle des sols vermiculitiques.

4° Les points figuratifs des sols à *minéraux interstratifiés gonflants* (montmorillonite-illite) en petit nombre se placent au voisinage de la limite des sols montmorillonitiques et illitiques.

Interprétation. — Cette disposition indique des possibilités d'échange $K^+ \rightleftharpoons H^+$, croissant avec l'ouverture également croissante des espaces interfoliaires de ces trois types de phyllites et, par conséquent, avec l'élimination de plus en plus marquée des ions interfoliaires K^+ de l'illite originelle.

Dans les parties *basique et faiblement acide* du graphique, et pour les trois types de sols, le ΔpH croît assez rapidement avec la diminution du pH. Ceci est dû au fait qu'il y a échange des ions K^+ du KCl, d'abord avec les cations alcalino-terreux, puis, au fur et à mesure de la diminution du pH, avec un nombre de plus en plus grand d'ions H^+. Leur apparition entraîne un abaissement progressif du pH, déterminant une hausse correspondante du ΔpH.

Dans la partie *fortement acide* du graphique, les ions H^+ sont naturellement présents dans les sols à une concentration qui s'élève avec une extrême rapidité en progression logarithmique, en fonction de la diminution du pH de 5 à 4. L'influence relative des ions H^+ libérés en nombre restreint par échange, est faible. Ceci entraîne un abaissement très rapide du ΔpH.

Application. — La double mesure du pH à l'eau distillée et au KCl, facilement et régulièrement effectuée dans un grand nombre d'analyses de sols, peut être très utile pour apprécier les besoins en potasse des sols, ajoutés aux besoins en potasse des plantes de culture.

Dans le cas des *sols basiques*, les échanges sont plus importants entre les ions K^+ du KCl et les alcalino-terreux qu'entre ces mêmes ions K^+ et les ions H^+, ce qui entraîne un ΔpH assez faible. Les valeurs obtenues sont dépendantes de la nature des minéraux argileux : le besoin en potasse des sols à montmorillonite est plus marqué que celui des sols illitiques. Dans le cas des *sols faiblement acides*, au fur et à mesure que les argiles illitiques voient augmenter dans leur empilement le nombre de feuillets de type vermiculite et montmorillonite, l'écart des ΔpH s'affirme. Le besoin en potasse des argiles aux feuillets les plus ouverts est plus élevé. Dans le cas des *sols fortement acides*, les argiles illitiques disparaissent au profit des argiles de type vermiculite et montmorillonite, en même temps qu'on observe un effondrement du ΔpH; les besoins élevés en potasse sont largement dominés par le besoin intense de ces sols en amendement calcaire ou en chaux.

(*) Séance du 27 mai 1963.

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte de Mammifères dans l'Éocène d'Eygalayes (Drôme).* Note (*) de M. CHRISTIAN MONTENAT, présentée par M. Jean Piveteau.

Les formations continentales du synclinal d'Eygalayes (Drôme) comportent, à la base, des calcaires blancs à *Planorbis pseudoammonius* et *Lophiodon isselense* du Lutétien supérieur et, au sommet, des argiles et conglomérat à *Plagiolophus minor* et Characées indiquant l'Éocène supérieur.

Dans les montagnes des Baronnies, une petite formation continentale est conservée, près d'Eygalayes (Drôme), au cœur d'un synclinal cénomanien. Les faciès variés rappellent la « molasse rouge » des chaînes subalpines et ces terrains furent attribués à l'Oligocène (1).

Or, la découverte de plusieurs niveaux fossilifères nous conduit maintenant à rapporter cette formation à l'Éocène.

1° A la base, des calcaires blancs à chailles, riches en Characées, alternant avec des niveaux argileux. Sur le flanc nord du synclinal, les calcaires se chargent de conglomérats remaniant le Cénomanien supérieur, sur lequel ils sont nettement discordants. Nous avons découvert dans ces calcaires deux gisements fossilifères superposés.

Le premier a livré des Vertébrés : Écailles de *Lepidotes*; ossements de Tortues dont une carapace complète de petite taille; dents de Crocodile et surtout de nombreux restes de Mammifères, parmi lesquels deux maxillaires et plusieurs dents se rapportant à *Lophiodon isselense* Cuvier, tel qu'il est décrit par Filhol (2). Ce fossile très caractéristique suffit à dater le gisement et, par conséquent, la base de la série d'Eygalayes, du Lutétien supérieur.

M. L. Ginsburg nous a guidé dans l'étude des Mammifères.

Le second gisement contient des Gastéropodes lacustres : *Planorbis pseudoammonius* Schloth. et sa variété *pseudorotundatus* Math., *Planorbis sebetinus* Lapparent : *Limnea alpina* Lapparent : *Limnea michelini* Deshayes; *Helix declivis* var. *trevansensis* Lapparent. C'est la faune typique des calcaires blancs lutétiens de haute Provence (3).

2° Des marnes bariolées font suite aux calcaires.

3° Enfin, des marnes vert pâle, comportant trois horizons de conglomérats, ont livrés une hémi-mandibule de *Plagiolophus minor* Cuvier, Mammifère connu du Bartonien supérieur au Stampien inférieur. Au-dessus du premier conglomérat, une lentille plus sableuse, riche en bois fossiles, renferme des Ostracodes, des graines d'Angiospermes, de nombreuses Characées dont *Gyrogona wrighti* Grambast et *Chara sp.* La présence du genre *Chara s. str.* indique un âge post-Auversien. Quant à l'autre forme, elle est fréquente dans le calcaire de Saint-Ouen et caractérise

le Bartonien et le Ludien (déterminations de M. L. Grambast). Les conglomérats sont constitués de blocs peu roulés, parfois de grande taille, arrachés au Cénomanien et au Lutétien supérieur sous-jacent. La série stratigraphique d'Eygalayes s'achève avec le dernier niveau de conglomérats.

Conclusions. — L'utilisation simultanée de fossiles aussi différents que les Characées, les Mollusques continentaux et les Mammifères, permet donc de reconnaître à Eygalayes différents termes de l'Éocène.

On distinguera deux ensembles :

— A la base, un Lutétien supérieur bien daté par des faunes caractéristiques. Comme il repose en discordance angulaire sur le Cénomanien supérieur, on a là la trace d'une phase tectonique antérieure au Lutétien supérieur.

— Au-dessus, un Éocène supérieur conglomératique, remaniant les terrains sous-jacents. Cette reprise de l'érosion est sans doute le signe de mouvements postérieurs au Lutétien; mais, en raison de leur position au cœur d'un synclinal, ces conglomérats n'apparaissent pas discordants.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) *Carte géologique au 1/80 000, feuille Le Buis*, 2e édition, 1946.

(2) H. Filhol, *Mém. Soc. géol. Fr.* (3), 5, 1888.

(3) A. F. de Lapparent, *Bull. carte géol. France*, no 198, 1938.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut Catholique de Paris.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Les sporomorphes antécambriens sont d'origine végétale.* Note (*) de M[lle] **Marie-Madeleine Roblot** et M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les microcorps découverts dans le Briovérien (antérieur à 550 M. A.) ont été comparés en raison de leur morphologie à des spores ou à des microspores; une étude des produits gazeux résultant de la pyrogénation de la roche contenant ces microcorps précise leur appartenance au règne végétal.

Les roches charbonneuses du Briovérien, phtanites et schistes dits graphiteux, de la Normandie à la Vendée, ont fourni des sporomorphes identiques ou comparables à ceux qui ont été décrits ici (1) et qui provenaient de la Lande des Vardes (Manche). Ces microorganismes existent en de nombreuses localités et leur remarquable état de conservation ne manque pas de retenir l'attention : les travaux en cours ont permis d'observer de bien meilleurs spécimens que ceux décrits initialement lors de la découverte.

Quoique la morphologie de ces microcorps ne laissât guère de doute sur la vraisemblance de leur analogie avec des spores, les formes trouvées jusqu'ici ne pouvaient être rapportées à aucune espèce connue : il était donc nécessaire de rechercher d'autres données positives concernant leur nature phytologique éventuelle.

Le matériel que nous avons utilisé est rigoureusement identique à celui où ont été découverts les sporomorphes : il provient du gisement type de la Lande des Vardes.

En raison des difficultés qu'aurait présentées l'isolement des sporomorphes, la pyrogénation a été faite sur la roche entière, après pulvérisation totale au tamis de 0,125 mm. Toute souillure éventuelle des éléments intéressants est évitée. La méthode utilisée est celle qui a été soigneusement décrite par P. Lebeau (2) à propos de ses études sur les produits gazeux résultant de la pyrogénation des substances carbonisables. Elle consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à 1000°, par paliers de 100° de façon à fractionner les gaz dégagés en fonction de la température croissante. Les gaz ont été analysés sur la cuve à mercure en utilisant les réactifs spécifiques que ce savant a préconisés (3).

L'identité des procédés permet alors d'établir une comparaison entre les résultats ci-dessous et ceux qui ont été obtenus par P. Lebeau et ses collaborateurs à partir de roches ou de composés carbonés d'origines très diverses.

De plus, il importe de préciser que la couleur grise du résidu de la pyrogénation ne présente pas de différence notable avec celle de la roche fraîchement pulvérisée. Cette teinte est principalement due à la présence de carbone. Celui-ci a été dosé en soumettant le résidu préalablement

placé sous vide, à une oxydation à 1000° par un volume connu d'oxygène en excès. L'anhydride carbonique ainsi formé a ensuite été évalué sur la cuve à mercure au moyen d'hydroxyde de potassium à 40 % et l'excès d'oxygène a pu être également mesuré. On constate alors que la consommation d'oxygène est supérieure à la quantité nécessaire à la formation de l'anhydride carbonique, d'où une fixation de cet élément par certains constituants de la roche. La couleur rose rabattu du nouveau résidu permet d'accorder aux composés du fer un rôle d'accepteur dominant dans cette oxydation minérale.

Le carbone total peut ensuite être calculé en tenant compte des résultats fournis par cette oxydation et des volumes des composés oxycarbonés et des hydrocarbures libérés pendant la pyrogénation. Les teneurs obtenues qui sont variables, selon la prise d'essai, sont en relation avec le volume total des gaz dégagés ainsi qu'il apparaît dans le tableau I où se trouvent

TABLEAU I.

Volumes gazeux dégagés par paliers de 100° en millilitres pour 10 g.

	I.	II.	III.
255- 400°	0,29	0,70	0,80
400- 500	0,10	0,52	0,63
500- 600	0,59	2,17	2,29
600- 700	1,84	3,56	4,00
700- 800	1,42	2,65	2,91
800- 900	1,03	1,68	2,23
900-1000	4,22	4,48	4,46
	9,49	15,76	17,32

rassemblés les résultats de trois expériences sur des échantillons provenant d'un même bloc mais qui diffèrent par leur richesse en sporomorphes.

D'autre part, l'analyse des fractions de l'échantillon II a donné les résultats suivants :

TABLEAU II.

Composition des mélanges gazeux en millilitres pour 10 g.

	Volume total (ml/10 g).	CO_2.	CO.	Éthyléniques.	CH_4.	H_2.	N_2 + indét.
255- 400°	0,70	0,54	0,06	0	0,04	0,10	0,05
400- 500	0,52	0,35	0,08				
500- 600	2,17	0,45	0,66	0,04	0,22	0,60	0,20
600- 700	3,56	0,39	1,79	0,06	0,23	0,67	0,42
700- 800	2,65	0,29	1,85	0,06	0,02	0,21	0,22
800- 900	1,68	0,07	1,24	0	0	0,19	0,18
900-1000	4,48	0	4,16	0	0	0,13	0,19
	15,76	2,09	9,82	0,14	0,51	1,90	1,26

En outre, la teneur de chacun des constituants gazeux par rapport au volume total a été calculée, à propos des trois essais, et leur ensemble se trouve réuni dans le tableau suivant :

TABLEAU III.

Échantillon n°	Composition centésimale						
	CO_2.	CO.	CH_4.	Éthyléniques.	H_2.	N_2 + g.r.	C % total.
I	9,6	66,4	4,8	1,3	6,8	11,1	0,29
II	13,3	62,3	3,3	0,9	12,2	8,0	0,43
III	12,4	60,0	6,1	1,4	10,9	9,2	0,48

L'examen de ces divers résultats conduit aux remarques suivantes :

1° Les graphiques présentent trois maximums correspondant à 400, 700 et 1000°. Ce dernier a une valeur sensiblement constante quel que soit l'échantillon. On peut donc le considérer comme un phénomène rattaché à la partie minérale de la roche, tel que, par exemple, la décomposition d'un carbonate alcalinoterreux.

Il n'en est pas de même des maximums à 400 et 700° dont la position correspond à ceux qui sont présentés par les bois, les celluloses et les lignines.

2° Cette analogie peut être étendue par le calcul des pourcentages de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène qui sont, respectivement les plus élevés à 400° et à 600-700°.

Elle est aussi confirmée si l'on considère les dégagements, d'une part du méthane dont l'importance est notable entre 600 et 700°, d'autre part des carbures éthyléniques. Ces derniers doivent retenir l'attention, car ils ne sont pas identifiables à partir des houilles et anthracites, alors que leur présence est constante dans le cas des végétaux en voie de décomposition.

3° Il en est de même des teneurs en azote qui sont voisines de 10 % du dégagement total et qui ne peuvent donc être rattachées à celles qui sont mentionnées dans la littérature à propos des variétés de silice.

En conclusion, la pyrogénation sous vide de ces phtanites a donné lieu à des observations qui s'accordent avec l'existence de composés du carbone d'origine végétale. De tels composés impliquent que l'état organique initial a été peu modifié, ce qui s'applique bien aux sporomorphes conservés dans un état de fraîcheur remarquable. Il semble qu'on puisse attribuer cette conservation exceptionnelle à la précipitation de la silice qui enrobe les sporomorphes comme le montre l'étude micrographique de la roche; les microquartzites que sont les phtanites — dont le quartz n'est pas d'origine détritique — dériveraient d'un gel de silice qui aurait constitué ce milieu protecteur exceptionnel.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) M.-M. ROBLOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1557.

(2) P. LEBEAU, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 319.

(3) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *Ann. Chim.*, 9e série, 8, 1917, p. 221.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France* et *Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Évolution des magmas océaniques et continentaux d'après les données statistiques modernes.* Note (*) de M. **Louis Glangeaud**, présentée par M. Jacques Bourcart.

L'auteur montre comment des corrélations statistiques entre les résultats obtenus par différentes méthodes géologiques, géophysiques et géochimiques, permettent de poser correctement les problèmes concernant l'évolution des magmas et les « associations » de roches éruptives. Des solutions utilisant toutes ces données sont alors proposées.

Les méthodes statistiques, utilisées avec discernement, sont nécessaires pour établir de façon rigoureuse et objective des corrélations entre les différentes échelles géologiques de temps et d'espace ([1]). Pour les roches éruptives, les méthodes qui sont proposées consistent à construire, d'abord, les courbes de fréquence pour *chaque* élément chimique *considéré séparément.* Cette première série de données permet, ensuite, de calculer les corrélations existant, aux différentes échelles, entre les éléments chimiques et les facteurs topologiques, tectonophysiques et stratigraphiques. Un tel programme représente un travail considérable. Néanmoins, quelques géochimistes et géodynamiciens ont abordé cette voie longue, difficile, mais sûre.

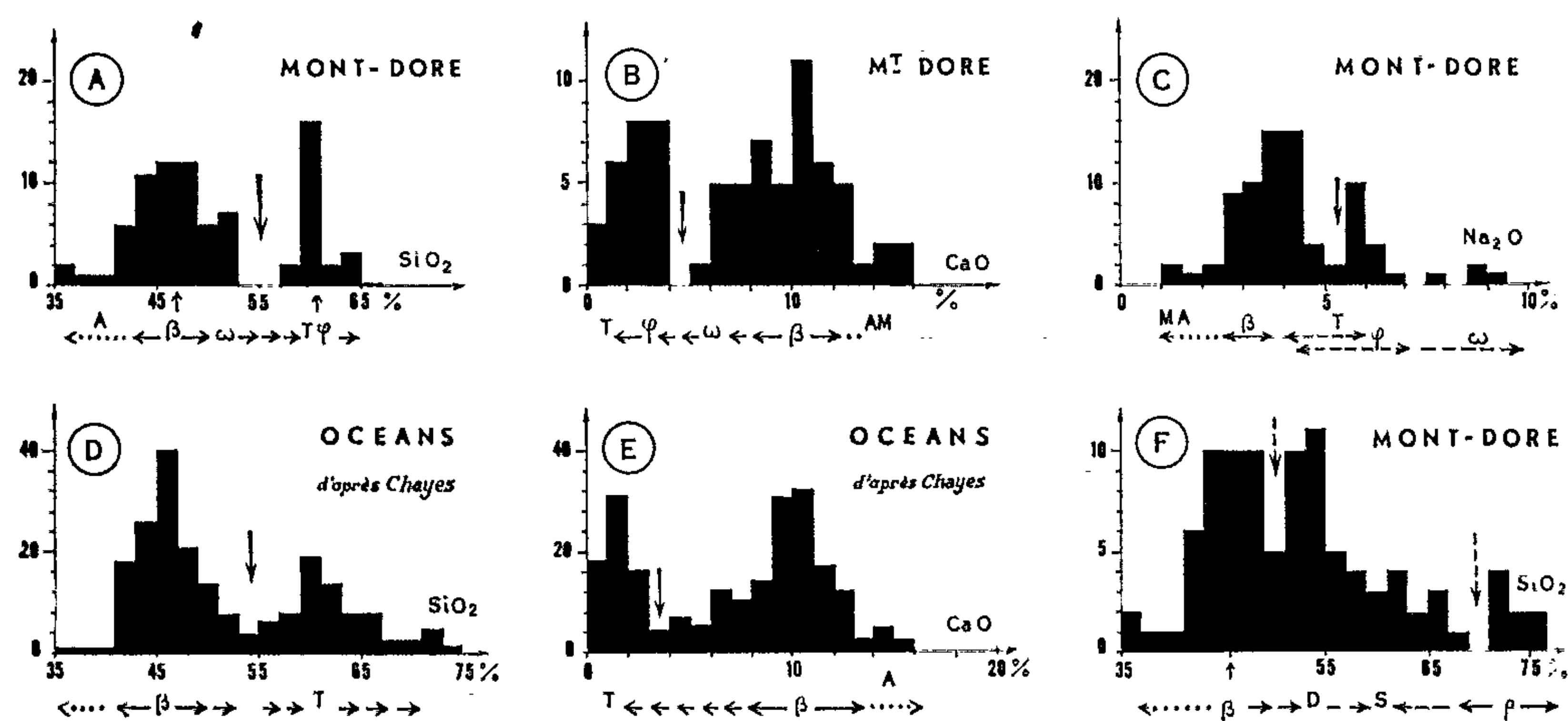
Daly ([2]), dès 1925, avait constaté qu'une lacune ou un minimum séparait, en deux domaines distincts, les basaltes et les trachytes du Pacifique. Dès 1939, Barth ([3]) estimait que les laves dites « intermédiaires », telles que les trachybasaltes, les trachyandésites, les trachydolérites, n'existaient pas dans le Pacifique central.

En 1943, sans connaître les travaux de Barth, j'ai montré l'existence de deux maximums distincts, l'un pour les basaltes et l'autre pour les trachytes, dans les îles Hawaï [([4]), *fig.* 1]. La position du minimum séparant ces deux domaines se plaçait au voisinage de 56 % de silice. En 1962, Chayes ([5]), utilisant plus de 500 analyses et une calculatrice électronique, a obtenu des statistiques rigoureuses à l'échelle mondiale pour les associations « océaniques » de basalte-trachyte. Ces courbes de fréquence ont un aspect bimodal très net et un minimum intermédiaire qui correspond à 55 % de silice (*fig.* D) et 5 % de CaO (*fig.* E). La position du minimum est la même, qu'on emploie la fréquence des analyses ou les surfaces d'affleurement des roches, pour construire les histogrammes.

Les autres courbes statistiques établies pour le Mont-Dore, la chaîne des Puys et celle de l'ensemble du globe ont montré, dès 1943 [([4]), *fig.* 1], des différences essentielles avec les courbes bimodales du type océanique

(Hawaï). Pour expliquer ce fait, j'ai comparé les histogrammes classiques de fréquence à d'autres types de figuration. La plus efficace est celle des « nuages de points » [(1), *fig.* 4]. De nouveaux graphiques, appuyés sur les études paléovolcaniques, sont alors apparus nécessaires pour représenter *l'évolution réelle des magmas* régionaux et pour choisir entre les interprétations géodynamiques. Dans ce but, j'avais créé pour le massif volcanique du Mont-Dore les *chronodiagrammes* [(4), *fig.* 5] où l'ordonnée représente l'élément chimique et l'abscisse la succession des temps géologiques.

Après une interruption forcée, l'étude géodynamique des éruptions tertiaires d'Auvergne fut reprise (6) en utilisant des méthodes nouvelles. Les résultats principaux, dont une partie est encore inédite, en ont été



En ordonnée : les fréquences,
en abscisse : le pourcentage des éléments chimiques (SiO_2, CaO, Na_2O).

Pour les laves du *Mont-Dore* (France), la série *simique* (*fig.* A, B et C) comprend : β, basalte; ω, ordanchite, Tφ, trachyte phonolitique. La série *sialosimique* (F) : β, basalte; D, doréite, S, sancyite; ρ, rhyolite. Les lignes en pointillé représentent les éléments différenciés par gravité à partie du magma. Les courbes de fréquence (histogrammes D et E) de l' « *association océanique* » basalte-trachyte, d'après Chayes, ont été figurées pour la comparaison.

exposés dans une Note précédente (7), en collaboration avec R. Letolle. Pour mettre en évidence les associations océaniques, du type des îles Hawaï, existant à l'état virtuel dans les volcans intracontinentaux comme le Mont-Dore, il suffit de séparer, dans les calculs statistiques, la série « téphrites-ordanchites-trachyphonolites ». Les courbes (*fig.* A, B et C) obtenues avec ces roches riches en éléments mobiles montrent, en effet, le même aspect bimodal que les courbes d'association océanique (basalte-trachyte) de Chayes (*fig.* D et E). Les minimums du Mont-Dore se situent à 50 % de SiO_2, 4,5 % de CaO et 5,5 % de Na_2O (*fig.* A, B et C); ils ont des positions analogues aux minimums mondiaux de Chayes (55 % de SiO_2, 5 % de CaO et 5 % de Na_2O).

Ces faits reçoivent une explication satisfaisante quand on analyse avec les méthodes géodynamiques modernes l'ensemble du processus volcanique. Les données récentes montrent que les basaltes océaniques ont pour origine le *manteau supérieur*. Ils peuvent provenir de la zone à faible vitesse de Gutenberg, au voisinage de 300 km de profondeur. Des différenciations par gravité (nodules à olivine) se produisent très probablement dans les réservoirs hypocrustaux, étagés entre 300 km et la base de la croûte [([8b]), *fig.* 2). D'autres phénomènes de différenciation, et notamment des phénomènes pneumatolytiques, se manifestent quand le basalte arrive à la base des croûtes océaniques minces (moins de 10 km d'épaisseur) et même à la base de la croûte plus épaisse des îles océaniques, car la pression a fortement diminué au cours de la montée du magma. Des apports de soude provenant des sédiments et des anciennes roches océaniques peuvent alors « contaminer » le magma basaltique initial.

Les phénomènes qui apparaissent à faible profondeur (maximum : 20 km), sous les croûtes océaniques, sont peut-être à l'origine de la différenciation basalte-trachyte de Chayes (*fig.* D et E). Les remarquables analogies statistiques existant entre cette association « océanique » et les histogrammes de la série basalte-trachyte-phonolite du Mont-Dore (*fig.* A, B et C) incitent à penser que des phénomènes liés à la décompression au cours de la montée hypocrustale, sont à l'origine de ces différenciations directes à partir du basalte initial. Les phénomènes géodynamiques hypocrustaux ou infracrustaux paraissent alors être identiques pour tous les volcans terrestres, quelle que soit leur position.

Dans les croûtes continentales épaisses (plus de 30 km), des phénomènes mésocrustaux très différents paraissent être à l'origine de la série rhyolite-sancyite-doréite-basalte du Mont-Dore (*fig.* F). Le seul élément commun avec la série précédente est le basalte initial. J'ai expliqué [([6]) et ([8b]), *fig.* 5] le mécanisme de ces phénomènes mésocrustaux : le basalte profond (sima) arrivant au Miocène au niveau de la croûte moyenne, à une température de 1 000°, aurait provoqué la fusion *locale* des éléments granitiques et cristallophylliens de la croûte sialique. Ces deux types de magma, d'origine différente (simique et sialique), se seraient mélangés en donnant la série hybride sialo-simique (rhyolite-basalte) (*fig.* F). Le magma granitique de néoformation (sial) a formé en surface la rhyolite de Lusclade. Ainsi la succession de deux groupes de phénomènes indépendants (sous-crustaux et mésocrustaux) aurait donné, le premier la série dite océanique (simique), le second la série sialo-simique hybride. Ces deux séries se sont *juxtaposées* dans le volcan du Mont-Dore.

Les données modernes que nous venons d'exposer très rapidement permettent maintenant d'affirmer que l'utilisation de paramètres arbitraires dits *magmatiques* de Niggli et de ses disciples ([9]), ainsi que la notion de différenciation linéaire, sont des concepts théoriques ne pouvant ni

expliquer, ni même décrire correctement une réalité beaucoup plus complexe. Les « provinces magmatiques » (9) déduites de ces notions théoriques devront être remplacées par l'observation régionale directe des « *associations géodynamiques* », qui tiennent compte à la fois des éléments chimiques traités statistiquement et de l'action *étagée* et successive des phénomènes hypocrustaux, mésocrustaux et supracrustaux (hypovolcaniques).

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 17e série, 4, fasc. 7, 1962 (sous presse).

(2) R. A. DALY, *Proc. Amer. Acad. Arts Sc.*, 60, 1925, p. 1-80.

(3) T. F. W. BARTH, C. W. CORRENS et P. ESKOLA, *Die Entstehung der Gesteine*, Springer-Verlag, Berlin, 1939, 422 pages.

(4) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 13, 1943, p. 419-440, 10 figures.

(5) F. CHAYES, *Carnegie Inst. Washington*, Year Book, 61, 1962, p. 112-130; *J. Geophys. Res.*, 68, no 5, mars 1963.

(6) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 8, 1958, p. 797-804 et 7e série, 1, 1959, p. 867-880; *C. R. Comité national français de Géodésie et Géophysique*, 1959, p. 43-50, 3 figures; J. C. LEMONNIER, *Contribution à l'étude du massif du Puy de Sancy* (*Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960); C. LEPVRIER, *Paléomagnétisme des laves et contribution à l'étude du socle du Mont-Dore* (*Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1962).

(7) L. GLANGEAUD et R. LETOLLE, *Bull. Soc. franç. Minér. et Cristal.*, 85, 1962, p. 296-308.

(8) L. GLANGEAUD : *a. Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 16, 1946, p. 563-584, 13 figures; *b. Rev. Géogr. phys. Géol. dyn.*, 2, fasc. 4, 1958-1959, p. 197-204, 5 figures; *c. Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 8, 1958, p. 961-978; *d. Rev. Géogr. phys. Géol. dyn.*, 3, fasc. 2, 1960, p. 77-85.

(9) P. NIGGLI et C. BURRI, *Die jungen Eruptivgesteine des mediterranen Orogens*, Bd. 1, Zürich, 1945, 654 pages; R. BROUSSE, *Mém. Soc. géol. Fr.*, no 70, 1954; J. JUNG et R. MICHEL, *Bulletin Volcanologique*, 2e série, 17, 1955, p. 91-106, 6 figures.

(*Laboratoire de Géologie dynamique, Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Évolution de la concentration du tritium dans les eaux de précipitation en France.* Note (*) de M. **Roland Bibron**, Mme **Georgette Delibrias** et M. **Jacques Labeyrie**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons suivi l'évolution de la concentration du tritium dans les eaux de précipitation en France depuis novembre 1958. Cette évolution identique à celles observées en Suède et au Canada fait apparaître un accroissement saisonnier habituellement attribué à l'injection des déchets radioactifs de la stratosphère dans la troposphère. Elle montre en outre une variation identique à celle du ^{90}Sr dans les eaux de précipitation et confirme l'existence d'un mécanisme similaire pour expliquer le transport du tritium sous forme de vapeur d'eau et celui des fines particules de ^{90}Sr.

Depuis 1952, les essais d'armes nucléaires utilisant des réactions de fusion ont provoqué l'introduction d'une quantité appréciable de tritium dans l'atmosphère. Après chaque série d'explosions, on a observé une augmentation de la concentration dans les eaux de précipitations; cette augmentation a atteint jusqu'à plusieurs centaines de fois les teneurs naturelles. On trouve en outre le tritium associé à l'hydrogène libre de l'air et sous forme de méthane en proportions encore plus grandes.

Le tritium artificiel est projeté dans l'atmosphère lors de l'explosion. Dans l'atmosphère oxydante de la boule de feu, il est rapidement transformé en HTO et T_2O. Il atteint la surface de la Terre sous forme de précipitations et il entre dans le cycle hydrologique. On le retrouve en concentrations plus ou moins grandes dans les rivières, les eaux souterraines, les lacs et les océans.

L'hypothèse d'un milieu réducteur dans le cœur de la boule permet en outre d'expliquer la production de méthane et d'hydrogène tritiés [1]. Malgré l'apport de tritium thermonucléaire, les concentrations actuellement observables sont encore relativement très faibles. Elles sont de 10^5 à 10^6 unités tritium [9] (T. U.) dans l'hydrogène libre et de 10^2 à 10^3 T. U. dans l'eau des précipitations.

Nous avons commencé à effectuer la mesure du tritium en France en novembre 1958 et nous avons suivi depuis son évolution dans les eaux de précipitation et l'hydrogène libre de l'air.

La méthode de dosage choisie utilise la scintillation en phase liquide; elle permet de doser directement le tritium de l'hydrogène libre de l'air après qu'il ait été séparé des autres gaz et oxydé sous forme d'eau. Dans le cas des précipitations, la concentration étant environ 1 000 fois plus faible, il est nécessaire de procéder à un enrichissement isotopique préalable [[2], [3]].

La figure 1 montre l'évolution de la concentration du tritium dans l'eau des précipitations mensuelles :

— à Vitry-sur-Seine;

— à Huddinge (près de Stockolm) ([4]);

-- à Vancouver (Colombie britannique) ([4]).

On remarque la parfaite identité d'évolution de la concentration en chacun de ces lieux et en particulier les pics de concentration qui ont

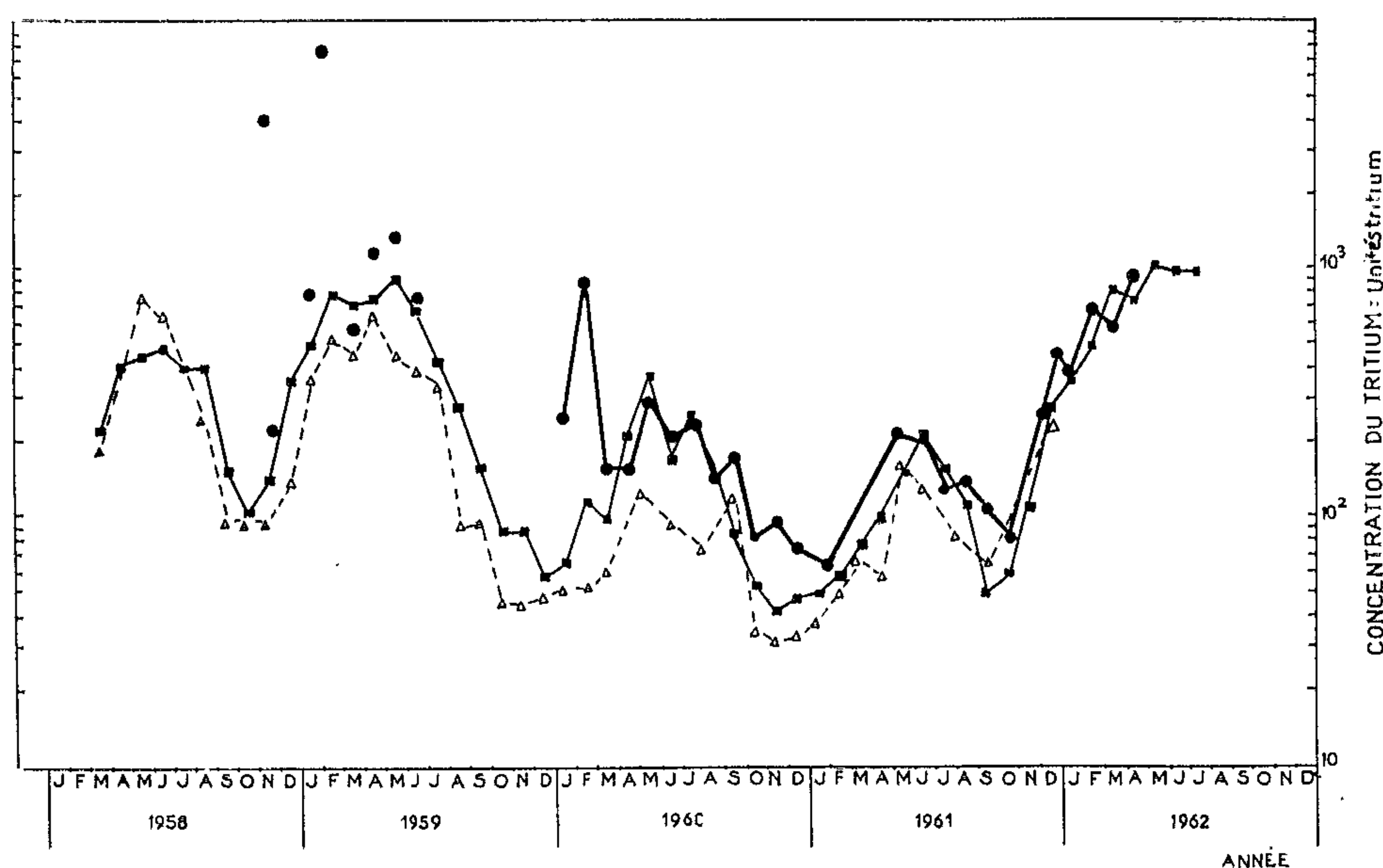


Fig. 1. — Évolution de la concentration du tritium dans les eaux de précipitation :

——●—— à Vitry-sur-Seine (nos mesures);

——■—— à Huddinge (près de Stockholm);

-----▽----- à Vancouver (Colombie britannique).

Note. — les points isolés correspondent à des précipitations individuelles, les autres points à des précipitations mensuelles.

succédé à la suspension des essais thermonucléaires en 1958; chaque année, on observe un accroissement d'activité au printemps et une diminution en automne.

Ces pics mettraient en évidence l'injection saisonnière des déchets radioactifs dans la tropopause qui, selon Machta [([5]), ([6])] est due aux mouvements de celle-ci. Ce mouvement est surtout important dans les régions polaires où la tropopause disparaît durant les hivers arctiques et antarctiques. Dans ces régions, de grandes masses de la basse stratosphère seraient ainsi incorporées chaque printemps à la troposphère. Il n'est pas sûr toutefois, que ce soit le seul mécanisme.

La figure 2 montre le parallélisme entre l'évolution de la concentration du tritium et celle du ^{90}Sr ([7]) dans les eaux de précipitation en France.

Les pics saisonniers des deux nuclides ont sensiblement la même amplitude. Toutefois un léger déphasage apparaît entre les deux courbes; il semble être de l'ordre de grandeur d'un mois, le strontium arrivant plus rapidement que le tritium à la surface de la Terre. Ces résultats confirment ceux de Libby concernant les précipitations de New Bedford (Massachusetts) ([8]). Pour 200 unités tritium, il observait une concentration de 2,9 $\mu\mu$Ci par litre de ^{90}Sr. En France, la valeur correspondante est de 3,4 $\mu\mu$Ci/l.

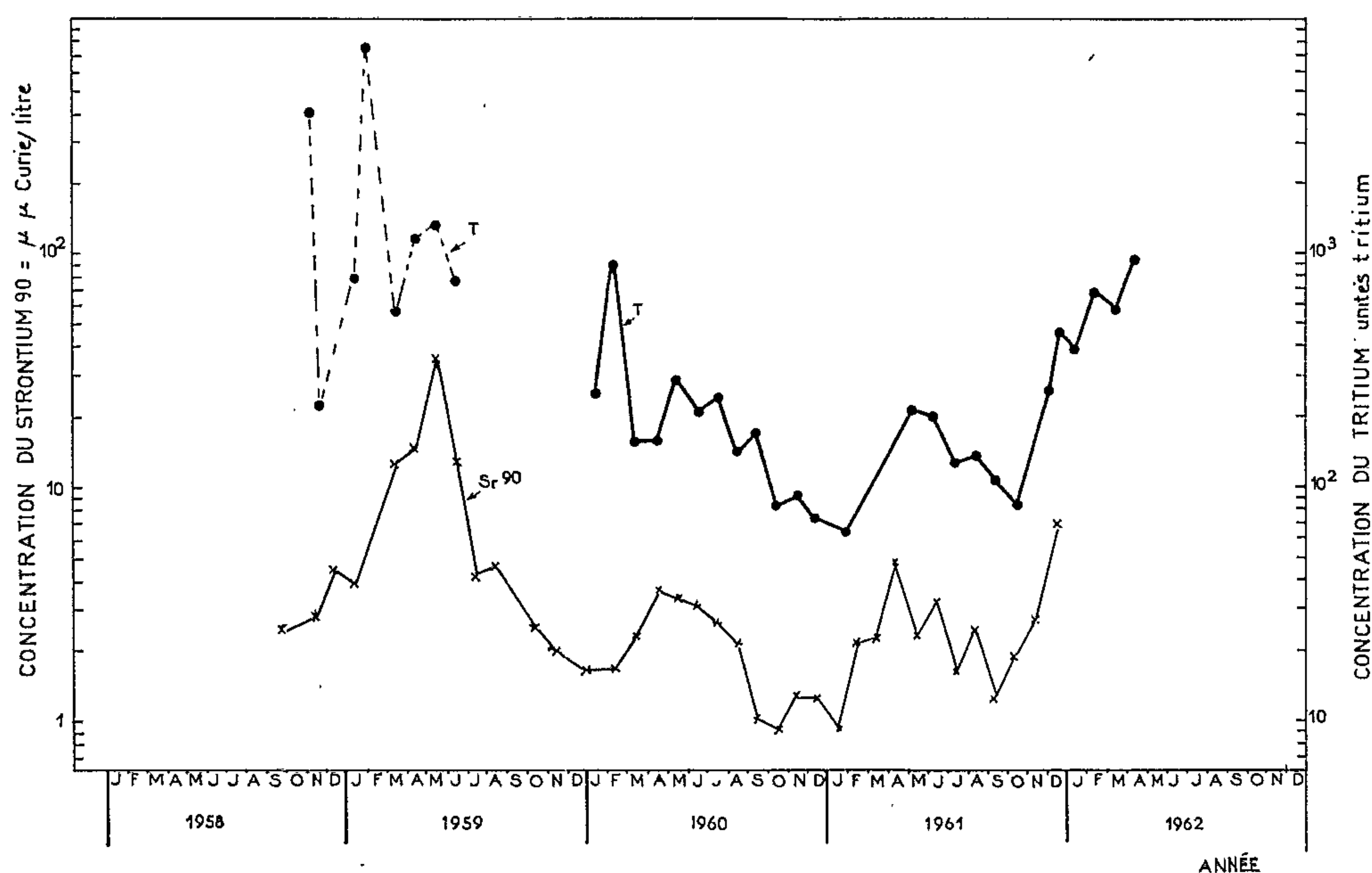


Fig. 2. — Évolution de la concentration du tritium et du ^{90}Sr dans les eaux de précipitation en France.

Note. — la courbe pointillée correspond à des précipitations individuelles; les autres courbes à des précipitations mensuelles.

L'évolution parallèle des concentrations du tritium et du strontium permet de supposer qu'il existe un mécanisme similaire pour expliquer le transport du tritium sous forme de vapeur d'eau et le transport des fines particules de ^{90}Sr de la stratosphère à la troposphère. Cette observation est en accord avec les théories admises actuellement selon lesquelles les plus fines particules injectées dans la troposphère ne seraient pas soumises à la sédimentation, mais entraînées par les masses d'air de la même façon que les gaz.

Des mesures directes dans la stratosphère ont montré, dans ce sens, que quelques mois après l'injection des déchets radioactifs par des explosions nucléaires, l'activité des produits de fission est associée à des aérosols de très faible diamètre (0,01 à 1 μ).

Au-dessous de 30 km d'altitude de telles particules descendent extrêmement lentement sous l'action de la pesanteur et l'on peut supposer qu'elles se meuvent alors avec les masses d'air dans lesquelles elles sont en suspension.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) R. WOLFGANG, *Nature*, 192, n° 4809, 1961, p. 1279-1280.

(2) R. BIBRON, *Onde Électrique*, 382, 1959.

(3) R. BIBRON, G. DELIBRIAS et J. LABEYRIE, *B. I. S. T.*, 54, 1961, p. 11-15.

(4) Agence internationale de l'Énergie atomique (A. I. E. A.), Rapports WP/17/1, WP/17/2, 1962.

(5) L. MACHTA, United Nations, document A/AC 82/G/R 130.

(6) L. MACHTA et R. J. LIST, *Stratospheric radioactivity measurements*, (*Congrès de Météorologie*, Minneapolis, septembre 1959).

(7) L. JEANMAIRE, Département de la Protection sanitaire, Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Communication privée.

(8) W. F. LIBBY, *Symposium sur la détection et l'usage du tritium dans les sciences physiques et biologiques*, Vienne, 3-10 mai 1961, Rapport TTS/143.

(9) Conventionnellement 1 T. U. correspond à une concentration de 1 atome de tritium pour 10^{18} atomes d'hydrogène, soit 3.10^{-15} Ci par gramme d'eau.

(*Service d'Électronique physique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BOTANIQUE. — *La culture* in vitro *du méristème apical de certaines Orchidées.* Note (*) de M. GEORGES MOREL, présentée par M. Raoul Combes.

Le méristème apical des Orchidées cultivées aseptiquement *in vitro* reforme un protocorme identique à celui que produit l'embryon au cours de son développement.

Nous avons découvert, il y a quelques années, que chez les plantes atteintes de maladies à virus le méristème apical des tiges, de même que l'embryon, échappe généralement à l'infection. Nous avons alors mis au point une méthode permettant d'obtenir des plantes saines à partir de plantes malades, basée sur ce principe ([1]).

Le méristème est prélevé aseptiquement en disséquant le bourgeon au binoculaire, puis cultivé sur un milieu nutritif spécial où il reforme une jeune plantule, qui est ensuite élevée et multipliée à l'abri des contaminations.



Fig. 1. — Protocorme obtenu à partir d'un méristème apical de *Cymbidium* cultivé aseptiquement. Remarquer la rangée de Rhizoïdes.

Plus récemment, en cherchant à appliquer cette technique à certaines Orchidées cultivées appartenant aux genres *Cymbidium*, *Odontoglossum*, *Miltonia*, *Phajus*, nous avons constaté chez les méristèmes de ces plantes cultivés *in vitro* un mode de développement très spécial.

On sait que l'embryon des orchidées germe en formant un petit tubercule pyriforme, muni de poils absorbants, qu'on nomme protocorme. Ce n'est que lorsque ce protocorme a atteint 1 à 2 mm qu'apparaissent la première feuille, suivie des premières racines.

Le développement du méristème apical cultivé *in vitro* sur une solution nutritive ([2]) présente beaucoup de similarité avec celui de l'embryon.



Fig. 2. — Coupe longitudinale d'un protocorme obtenu à partir d'un méristème de *Cymbidium*.

Après cicatrisation des parties blessées de l'explantat, celui-ci augmente plusieurs centaines de fois de volume en formant une masse globuleuse qui peut atteindre 3 à 4 mm de diamètre. Ce globule ressemble parfaitement au protocorme qui dérive de l'embryon tant au point de vue morphologique qu'histologique. Comme ce dernier, il possède plusieurs rangées de rhizoïdes le long de son équateur (*fig.* 1). La partie inférieure est légèrement conique tandis que la partie supérieure porte le méristème apical dans une légère dépression. Le développement ultérieur de l'explantat est en tout point identique à celui du protocorme : il apparaît d'abord deux ou trois feuilles engainantes puis, à la base de la tigelle ainsi formée, se développent les racines. Une section transversale (*fig.* 2) montre qu'il

est constitué d'un parenchyme peu différencié renfermant dans la partie centrale des faisceaux cribo-vasculaires reliés aux ébauches de feuilles; d'autre part, les cellules épidermiques forment de nombreux rhizoïdes.

Si, avant que les feuilles n'apparaissent, on sectionne ce pseudo-protocorme en quatre ou six fragments, on constate que ces derniers ont une faculté de régénération étonnante. Chaque fragment augmente d'abord de volume, puis régénère de deux à cinq nouveaux pseudo-protocormes identiques à celui dont ils sont issus.

Cette faculté de régénération fournit un moyen de multiplication végétative de ces plantes extrêmement rapide et commode.

Nous étudions actuellement la possibilité d'étendre ce mode de multiplication à d'autres monocotylédones.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) G. MOREL et C. MARTIN, *Guérison de plantes atteintes de maladies à virus par culture de méristèmes apicaux* (*Report of the XIVth International Horticulture Congress*, Netherlands 1955, p. 303-310).

([2]) Nous avons utilisé la solution de Knopp renfermant 2 % de glucose.

(*Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude inframicroscopique d'inclusions cytoplasmiques présentes dans les ovules de* Ficaria *et dans les nectaires d'*Helleborus. Note (*) de M. Jean Eymé et Mlle Monique Le Blanc, présentée par M. Pierre Dangeard.

Les résultats exposés dans cette Note viennent compléter les observations rapportées par l'un de nous sur le gamétophyte femelle de quelques Renonculacées grâce à la microscopie photonique [1]. Au cours de recherches antérieures, un rôle sécrétoire a été attribué aux antipodes des sacs embryonnaires; ceci nous a amenés à examiner comparativement des tissus végétaux connus pour leurs propriétés sécrétrices, tels que ceux qui sont à l'origine du nectar. En fait, cette étude a démontré qu'antipodes et cellules nectarifères diffèrent par plusieurs de leurs constituants. Mais de nouvelles recherches, poursuivies à l'aide de la microscopie électronique, ont par ailleurs permis de mettre en évidence des organites intracytoplasmiques dont l'existence, à notre connaissance, n'a pas encore été signalée dans ces différents organes [2].

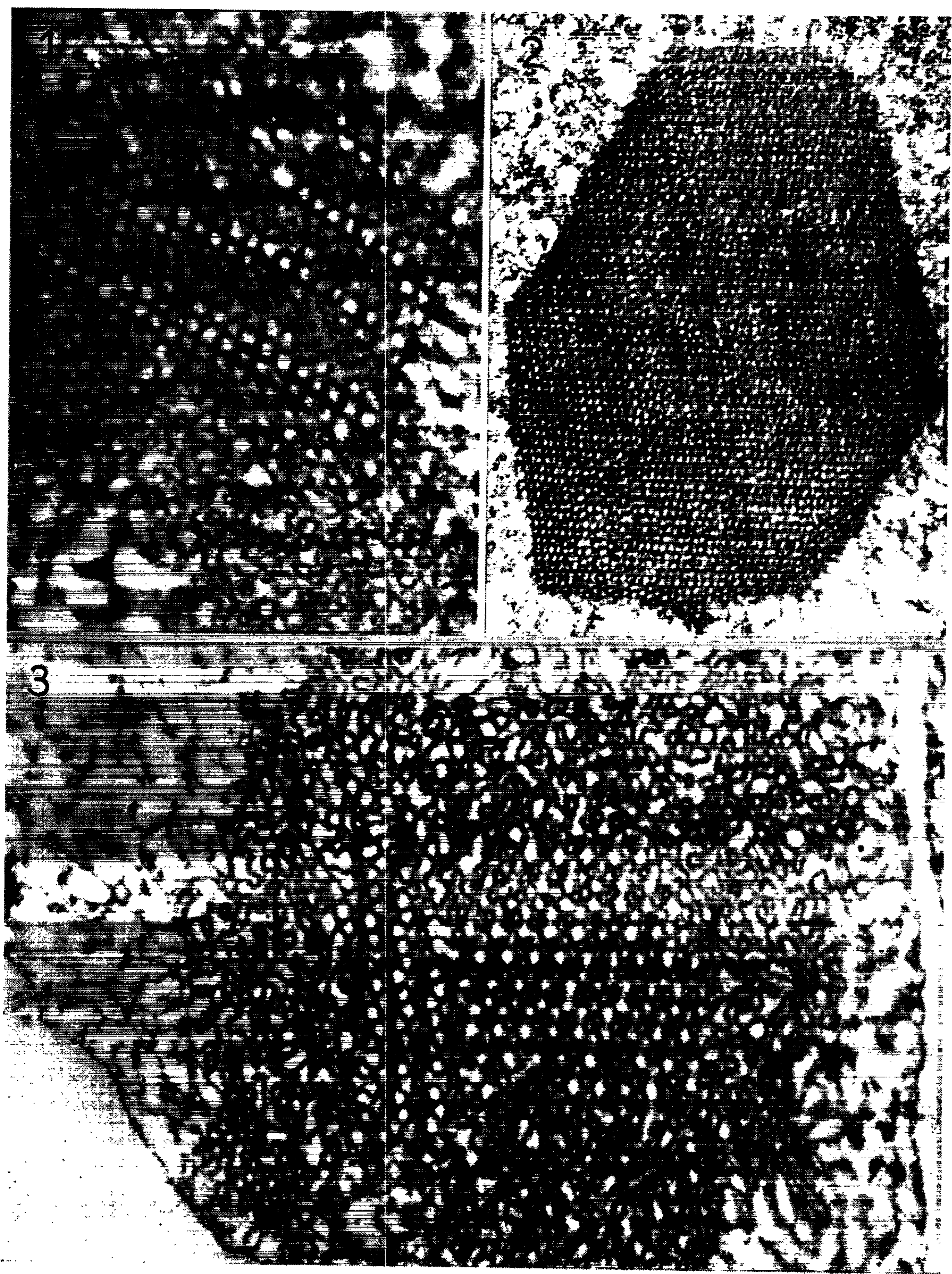
1° Une première catégorie d'éléments est localisée dans de nombreuses cellules des ovules de *Ficaria* avant la fécondation, en particulier dans l'assise périphérique du nucelle, ainsi que dans l'assise interne du tégument qui lui est adjacent et où leur présence s'est révélée constante. Ces formations sont absentes du sac embryonnaire avant la fécondation; par contre, on les a observées ultérieurement dans le cytoplasme de la cellule mère de l'albumen, puis, au cours du développement, dans l'albumen nucléaire. Elles apparaissent sur les micrographies électroniques sous forme de plages de 2 à 3 μ de diamètre où les éléments constitutifs s'agencent de telle manière que l'ensemble revêt l'aspect d'une cotte de maille (*fig.* 1 et 3). D'autres images révèlent un réticulum beaucoup plus ténu dont les constituants, apparemment fibrillaires, sont également associés selon un agencement très régulier, mais déterminant une maille plus serrée. Sur les coupes ultra-minces, ces formations apparaissent généralement uniques par cellule.

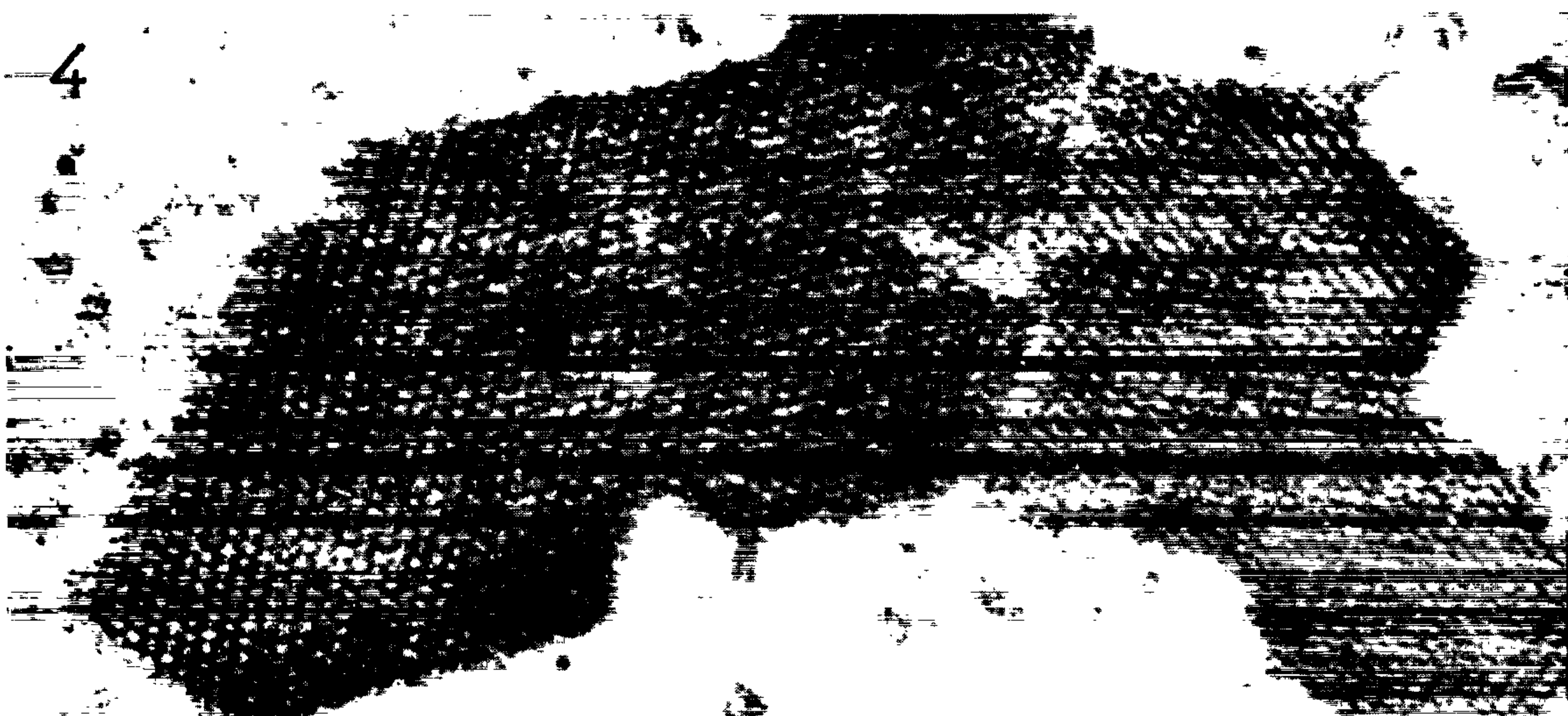
L'analyse aussi détaillée que le permettent nos premières micrographies, révèle que ces organites ne sont pas sans relation avec les constituants fondamentaux du cytoplasme. En effet, à leur périphérie, les éléments

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 et 3. — Ovule de *Ficaria ranunculoides* : Formations en « cotte de maille » présentes dans des cellules nucellaires et en continuité avec les membranes endoplasmiques. (G × 48 000.)

Fig. 2. — Ovule de *Ficaria ranunculoides* : Plaquette protéique hexagonale d'une cellule de la périphérie du nucelle. (G × 36 000.)


1
2
3


4


5


6

Fig. 4, 5 et 6. — Nectaires d'*Helleborus fœtidus* : Formations intracytoplasmiques vraisemblablement de nature paraplasmique (*fig.* 4 : G × 37 500; *fig.* 5 et 6 : G × 25 000.)

contournés dont ils sont constitués, sont en continuité avec les membranes du réticulum endoplasmique. Il est probable que ces dernières, au niveau de ces formations, s'associent en ensembles denses et se plissent ultérieurement en ondulations serrées (*fig.* 3); la possibilité d'anastomoses entre ces éléments expliquerait la structure complexe que révèlent les clichés. Le fait d'un tel remaniement des constituants du réticulum endoplasmique, ne serait pas alors sans rappeler certaines des modifications de sa structure connues dans le cytoplasme animal, en particulier celles décrites par Porter et Yamada ([3]). Sans qu'on puisse l'affirmer, il semble qu'on soit ici en présence d'une forme *smooth* du réticulum présentant quelque analogie avec celle des « *myeloid bodies* » décrits par ces auteurs.

2° Des éléments de taille voisine, ont été découverts à la périphérie du nucelle de *Ficaria* (*fig.* 2) ainsi que dans les cellules sécrétrices des cornets nectarifères d'*Helleborus fœtidus* (*fig.* 4 à 6); il s'agit encore ici de formations intracytoplasmiques dont chaque cellule ne possède qu'un seul représentant. Elles affectent, dans les coupes ultra-minces, la forme de plaquettes généralement polygonales et elles révèlent une structure pseudo-cristalline. Il est remarquable que sur les micrographies, certaines d'entre elles se présentent disposées selon un plan de symétrie (*fig.* 4). D'autre part, leur ultrastructure rappelle l'ordonnance macromoléculaire de protéines animales, telles qu'elles sont connues aujourd'hui dans divers vitellus ([4]). Une zone fibrillaire, présente sur certaines faces externes de ces formations, pourrait laisser supposer une continuité entre leurs constituants et ceux du réticulum endoplasmique comme nous l'avons indiqué plus haut au sujet des structures en « cotte de maille ». Mais il paraît difficile, d'après ces premières observations, d'adopter à leur sujet cette manière de voir, d'autant plus que ces corps pseudo-cristallins représentent vraisemblablement des inclusions paraplasmiques. Ils ont été retrouvés, par la microscopie photonique, dans des cellules sécrétrices des nectaires d'*Helleborus* et de certaines autres Renonculacées, où l'on a pu les colorer par l'hématoxyline après fixation osmique (liquide de Champy).

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) J. Eymé, *Le Botaniste*, 45, 1962, p. 163-189.

([2]) Les données suivantes ont été établies à l'aide du microscope électronique OPL sur coupes ultraminces d'ovules et de nectaires fixés au tétroxyde d'osmium et inclus au méthacrylate de butyl-méthyl (90-10 %).

([3]) K. R. Porter, *J. Biophysic. and Biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 181-206.

([4]) R. T. Ward, *J. Cell. Biol.*, 14, 1962, p. 309-342.

(*Laboratoire de Botanique et Centre de Microscopie électronique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le parachlorophényl-3 éthyl-5 oxazolidine dione-2.4, inhibiteur de la phosphorylation photosynthétique.* Note (*) de MM. **René Billaz**, **André Goffeau** et **Josy Bové**, présentée par M. Raoul Combes.

Le parachlorophényl-3 éthyl-5 oxazolidine dione-2.4 entraîne une diminution de la teneur en amidon dans les plantes traitées. Cette action s'explique par une inhibition de la phosphorylation photosynthétique.

Le parachlorophényl-3 éthyl-5 oxazolidine dione-2.4 (CPEOD) appartient à la famille des oxazolidine-diones, dont les propriétés herbicides ont été signalées ([1]). Ce composé ne possède pas, à l'inverse des dérivés méta-chlorosubstitués, d'action mitoclasique ([2]).

Nous avons poursuivi l'étude du mode d'action de cette substance par l'investigation des troubles globaux du métabolisme de plantes traitées à des concentrations subléthales. Les dosages des acides aminés, des sucres solubles, de l'amidon et des acides carboxyliques ont montré que l'effet le plus spectaculaire porte sur la teneur en amidon des parties aériennes. La nette diminution de la teneur en amidon, illustrée par le tableau I, semble impliquer une action sur la photosynthèse.

TABLEAU I.

Teneur en amidon (% du poids sec) *de la partie aérienne de tomates traitées par le* CPEOD.

	Plantes		
Expérience n°	normales.	traitées.	Inhibition relative.
1 (*)	4,13 %	1,57 %	62 %
2 (**)	3,99	0,37	91

(*) Dosage effectué 5 jours après le traitement.
(**) Dosage effectué 9 jours après le traitement.

Nous avons essayé de confirmer cette hypothèse en étudiant l'action du CPEOD sur les réactions photosynthétiques de chloroplastes isolés d'épinard. Le tableau II montre que la quantité de CO_2 fixée par des chloroplastes illuminés est fortement diminuée en présence de CPEOD.

La fixation du CO_2 est un processus qui peut être réalisé à l'obscurité par des chloroplastes isolés, à condition de fournir à ceux-ci de l'adénosine triphosphate (ATP) et du nicotinamide adénine dinucléotide phosphate réduit ($NADPH_2$) ([3]). Dans ces conditions (obscurité + ATP + $NADPH_2$), nous avons pu mettre en évidence que la fixation du CO_2 n'est pas influencée par l'inhibiteur. En effet, à la concentration de $1{,}6.10^{-3}$ M, l'inhibition de la fixation ne dépasse pas 14 %. Elle est nulle pour une concentration de 3.10^{-4} M.

TABLEAU II.

Influence du CPEOD *sur la fixation du* CO_2 *par des chloroplastes isolés d'épinard illuminés.*

Expérience n°	Concentration CPEOD.	Fixation du CO_2 en c.p.m./fiole.	Fixation du CO_2 %.
1	0	550 000	100
	3.10^{-4} M	272 000	51
	3.10^{-3} M	65 000	13
2	0	325 000	100
	3.10^{-4} M	251 000	76
	$1.6.10^{-3}$ M	151 000	47

Ainsi le CPEOD inhibe la fixation de CO_2 lorsque l'ATP et le $NADPH_2$ sont formés directement au cours de la réaction lumineuse grâce à l'énergie de la lumière. Il n'inhibe pas lorsque la réaction est effectuée à l'obscurité, en présence d'ATP et de $NADPH_2$, ajoutés au préalable.

L'action du CPEOD ne s'exerce donc pas sur les réactions sombres de l'assimilation de CO_2 (cycle réducteur) mais sur les réactions lumineuses dont dépend la formation d'ATP et de $NADPH_2$. Le CPEOD pourrait inhiber ou bien le transport d'électrons et partant la formation à la fois de $NADPH_2$ et d'ATP ou bien seulement la phosphorylation sans que la réduction du NADP soit affectée.

TABLEAU III.

Influence du CPEOD *sur la phosphorylation non cyclique et sur la fixation de* CO_2 *dans les mêmes conditions.*

Concentration CPEOD.	$NADPH_2$ formé (µM).	ATP formé (µM).	Fixation du CO_2 (c.p.m./fiole).
0	1,9	1,3	348 000
$3.3.10^{-4}$ M	2,0	0,7	268 000
$1.6.10^{-3}$ M	1,5	0,5	166 000

Le tableau III montre que la réduction du NAPD n'est pas inhibée (ou seulement à dose élevée et encore l'inhibition est-elle faible) alors que l'estérification de l'ADP en ATP est très fortement ralentie en présence de l'inhibiteur. La photophosphorylation cyclique est également inhibée (tableau IV). Autrement dit, le CPEOD est un agent inhibiteur de la

TABLEAU IV.

Influence du CPEOD *sur la phosphorylation cyclique.*

Cofacteur.	Concentration et inhibition.	ATP formé (mgchl/H).	%.
PMS	0	640	100
	$3.3.10^{-3}$ M	140	22

photophosphorylation proprement dite et n'intervient pas dans les transports d'électrons photosynthétiques. Le déficit en ATP ainsi créé se répercute sur la fixation du CO_2 d'une part en diminuant la quantité de CO_2 fixée (tableaux II et III) d'autre part en modifiant la nature des produits de l'assimilation. En présence de CPEOD ($1,6.10^{-3}$ M) c'est le phosphoglycérate qui prédomine; il représente 85 % des produits de la fixation; en l'absence de CPEOD, les sucres phosphates sont les produits dominants, le phosphoglycérate n'atteint que 10 %.

La disparition de l'amidon dans les plantes traitées au CEPOD peut donc résulter de deux causes : diminution de la quantité de CO_2 fixée, et formation décrue des sucres phosphates.

Des expériences sont en cours afin de vérifier si le CPEOD agit également sur les phosphorylations oxydatives et une autre série d'expériences est prévue afin de relier les seuils d'inhibition *in vitro* aux doses pratiques d'emploi.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) Y. Ménoret, R. Billaz et G. Morel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 546.
(2) R. Billaz et G. Morel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2248.
(3) A. V. Trebst, H. S. Tsujimoto et D. I. Arnon, *Nature*, 182, 1958, p. 351.

(*Laboratoire de Biochimie de l'I. F. A. C.,
6, rue du Général-Clergerie, Paris, 16e
et Centre de Recherches agronomiques, Versailles.*)

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *Les hêtraies du massif cantalien.*
Note (*) de M. Paul Lalande, présentée par M. Henri Humbert.

Un tableau montre les aspects physionomiques et floristiques les plus communs des hêtraies du massif cantalien, en relation avec diverses conditions écologiques.

La présente Note est une synthèse d'observations faites dans les hêtraies du massif cantalien. Ce massif est limité par la Truyère au Sud-Est, la Margeride à l'Est, le Cézallier au Nord-Est, la Dordogne au Nord-Ouest, la région de Maurs ou pays de la Châtaigneraie au Sud-Ouest.

Indications pour la lecture du tableau :

I. Conditions géographiques et climatiques :

- A, altitude en mètres;
- E, exposition;
- L, luminosité sous la strate dominante, en été, appréciée à l'aide de trois chiffres : 1, faible; 2, moyenne; 3, forte;
- C, synthèse des conditions climatiques (température, précipitations, vent, gel, enneigement, etc.).

II. Conditions édaphiques :

- R, roche mère;
- P, pente en pour-cent;
- S, sol :
  - 1, épaisseur de la couche de terre meuble : P $>$ 80 cm; 80 cm $>$ p $>$ 30 cm; *p* $<$ 30 cm;
  - 2, humus : M, très abondant; m, moyennement abondant; *m*, peu abondant;
  - 3, humidité estivale du sol : H, très humide; h, moyennement humide; *h*, peu humide;
  - 4, Cal., calcaire; Arg., argileux.

III. Action de l'Homme :

- T, temps écoulé depuis qu'a cessé l'action de l'Homme (déboisement, pacage, etc.).

IV. Description des hêtraies [1] :

- Strate dominante (par sa hauteur) : physionomie, espèces en mélange avec le Hêtre;
- Strate arbustive : physionomie, espèces communes;
- Strate herbacée : physionomie, espèces communes.

Nomenclature. — La nomenclature employée est celle de la *Flore de France* de l'Abbé H. Coste.

A	R	E	C	T	STRATE DOMINANTE	P	L	STRATE ARBUSTIVE	SOL	STRATE HERBACEE	
											I
											II
											III
											IV
	Au-dessus de I550 m environ, pas de hêtraies; étage subalpin.										
I300-I400 m à I550 m.	Volcanique.	Toutes expositions.	Peu favorable.	I00 à 200 ans	Gaulis et perchis terminaux clairs. Acer platanoides, Sorbus aucuparia, S. aria, Abies alba...	20 à 45	3	Arbrisseaux épars ou en fourrés : Ribes petraeum, Rubus idaeus, Rosa alpina, Daphne mezereum, Lonicera nigra, etc.	p-*p* M-m h	Poa chaixii, Stellaria nemorum, etc. Par endroits, si les troupeaux ne vont pas dans le bois, mégaphorbiaie à Senecio fuchsii, S. cacaliaster, Doronicum austriacum, Geranium silvaticum, etc...	
				I50 à 300	Futaie claire. Hêtres très vieux. Epiphytes : Polypode, Usnée, etc...	5 à 30	3	Arbrisseaux et arbustes épars ou en fourrés : Daphne mezereum, Lonicera nigra, etc...	P-p M-m h	Strate assez dense : Asperula odorata, Poa chaixii, Euphorbia hiberna, Calamintha grandiflora, etc... Par endroits, mégaphorbiaie à Senecio fuchsii, etc.	
				I00 à I50	Gaulis et perchis denses.	0 à 20	I à 2	Sorbus aria, Ribes alpinum, Daphne mezereum, Lonicera nigra, etc., très épars.	p-*p* m-*m* h-*h*	Asperula odorata, Phegopteris dryopteris, Maianthemum bifolium, Vaccinium myrtillus, très répandus et abondants par endroits.	
				50 à I00	Taillis souvent impénétrable. Clairières.	0 à 20	I	Fagus silvatica le plus souvent seul.	p-*p* *m* h-*h*	Asperula odorata, Maianthemum bifolium, etc., très clairsemés. Vaccinium myrtillus à la lisière.	
I000 m à I300-I400 m.	Volcanique.	Toutes expositions.	Favorable.	I00 à 200 ans	Futaie régulière, généralement peu dense, haute de 25 m en moyenne, très étendue dans les vallées glaciaires. Dans les vallées septentrionales, par endroits, Abies alba est mêlé aux Hêtres. Ulmus montana, Acer pseudoplatanus, A. platanoides et Fraxinus excelsior sont disséminés.	25 à 45	I à 2	Sorbus aria, S. aucuparia, Lonicera nigra, Ribes alpinum, Daphne mezereum, etc., épars.	P-p M h	Scilla lilio-hyacinthus, Luzula silvatica, Calamagrostis arundinacea, abondants par endroits. Asperula odorata, Dentaria pinnata, etc., répandus.	
							3	Sorbus aria, etc., épars.	*p*, *m* *h*	Vaccinium myrtillus, Deschampsia flexuosa, etc...	
						5 à 30	I à 2	Lonicera nigra, Ribes alpinum, etc., répandus. Ilex aquifolium par endroits.	p M-m h	Asperula odorata, Maianthemum bifolium, Prenanthes purpurea, Euphorbia amygdaloides, Athyrium filix-femina, Mercurialis perennis, etc., très répandus.	
								Lieux humides et ombragés, souvent sans arbrisseaux.	P-p M-m H-h	Par endroits : Lysimachia nemorum, Sanicula europaea, Chrysosplenium oppositifolium, C. alternifolium, Impatiens noli-tangere, Allium ursinum, etc.	
							2 à 3	Sorbus aria, Lonicera nigra, etc., épars. Fourrés de Rubus idaeus, Sambucus racemosa...	p-*p* m-*m* h-*h*	Calamintha grandiflora, Luzula nivea, Prenanthes purpurea, Doronicum austriacum, Senecio fuchsii, Solidago virga-aurea, etc., très répandus.	
				50 à I00	Gaulis, perchis.	0 à 30	I à 2	Sorbus aria, Ribes alpinum, Daphne mezereum, Lonicera nigra, etc., très épars.	p-*p* m-*m* h-*h*	Strate généralement clairsemée : Anemone nemorosa, Asperula odorata, Pulmonaria affinis, Lactuca muralis, Lamium galeobdolon, Ajuga reptans, etc...	

800 m à 1000 m.	Volcanique, granitique, métamorphique.	Nord, Ouest et, par endroits, Est.	Favorable.	100 à 200 ans	Belle futaie régulière. Par endroits : Quercus pedunculata, Q. sessiliflora, Q. pubescens, Ulmus montana, Tilia parvifolia, Acer pseudoplatanus, Fraxinus excelsior..	5 à 30	2 à 3	Sorbus aucuparia, S. aria, Ilex aquifolium, Ribes alpinum, etc., épars.	P-p M-m h	Strate assez souvent clairsemée : Anemone nemorosa, Mercurialis perennis, Asperula odorata, Hedera helix, Lactuca muralis, Paris quadrifolia, etc...
							3	Sorbus aria, Ribes alpinum, Corylus avellana, Sambucus racemosa, etc., épars.	p-*p* m-*m* h-*h*	Strate parfois assez dense : Prenanthes purpurea, Luzula nivea, Phyteuma spicatum, Solidago virgaaurea, Epilobium spicatum, E. montanum, etc...
				50 à 100 ans	Gaulis et perchis. Populus tremula, Fraxinus excelsior, Cerasus avium, Quercus pedunculata, etc.	5 à 30	1 à 2	Ribes alpinum, Rubus sp., etc. épars. Arbrisseaux souvent assez rares.	p-*p* m-*m* h-*h*	Anemone nemorosa, Corydalis solida, Pulmonaria affinis, Viola silvestris, Asperula odorata, Mercurialis perennis, etc... Strate estivale souvent très clairsemée.
		Sud, S-E.	Prédominance des Chênes caducifoliés (Quercus pedunculata, Q. sessiliflora, Q. pubescens) ou du Pin sylvestre, surtout à l'Est et au Sud du massif.							
350 m à 800 m.	Métamorphique, granitique.	Nord, Nord-Ouest, Nord-Est.	Favorable.	100 à 200 ans	Futaie régulière. Quercus pedunculata et Q. sessiliflora sont généralement mêlés aux Hêtres. Quercus pubescens est plus localisé. Castanea sativa, Tilia parvifolia, Fraxinus excelsior, Populus tremula et Betula alba sont répandus.	5 à 30	2 à 3	Sorbus aria, Ilex aquifolium, Corylus avellana, Lonicera periclymenum, etc., épars.	p-*p* m-*m* *h*	Strate parfois assez dense : Luzula nivea, Prenanthes purpurea, Lactuca muralis, etc... Vaccinium myrtillus par endroits.
							1 à 2	Ribes alpinum, etc., épars. Les fourrés d'Ilex aquifolium sont très communs.	p-*p* m-*m* h-*h*	Strate généralement clairsemée. Par endroits : Asperula odorata, Hedera helix, Doronicum cordatum, Erythronium dens-canis, etc...
						25 à 45	1	Lonicera periclymenum, Rubus sp., etc., épars.	*p*, *m* *h*	Teucrium scorodonia, Linaria striata, etc., épars. Touffes de Deschampsia flexuosa fréquentes.
							1	Rubus sp., etc., épars. Arbrisseaux souvent assez rares.	p-*p* M-m h	Dans les ravins frais : Luzula silvatica, Blechnum spicant, Athyrium filix-femina, Geranium nodosum, Circaea lutetiana, Impatiens noli-tangere, etc...
		Aux autres expositions : séries des Chênes caducifoliés (Quercus pedunculata, Q. sessiliflora, Q. pubescens) ou, par endroits, série du Pin sylvestre.								
600 m à 800 m.	Marneux, calcaire.	Nord, Nord-Ouest, Nord-Est.	Favorable.	100 à 200 ans	Futaie régulière. Quercus pedunculata et Q. sessiliflora sont souvent mêlés aux Hêtres. Quercus pubescens est localisé. Cerasus avium et Populus tremula sont répandus.	5 à 30	1 à 3	Arbrisseaux très divers, épars ou en fourrés : Prunus spinosa, Viburnum lantana, Evonymus europaeus, Cornus sanguinea, Tamus communis, Clematis vitalba, Ilex aquifolium, Rosa sp., Rubus sp., Lonicera xylosteum, Crataegus monogyna, Ribes alpinum, Acer campestris, Sambucus nigra, etc...	Cal. P-p M-m h-*h*	Mercurialis perennis, Sanicula europaea, Digitalis lutea, Anemone nemorosa, Hedera helix, etc., répandus. Par endroits : Lathyrus niger, Cephalanthera rubra, C. pallens, Scilla bifolia, etc...
									Arg. P-p M-m h-*h*	Asperula odorata, Hedera helix, Sanicula europaea, Geranium nodosum, Brachypodium pinnatum, B. silvaticum, Melica uniflora, Pulmonaria affinis, Veronica chamaedrys, etc., très répandus et abondants par endroits.
A moins de 350 m, partout, étage collinéen à Chênes caducifoliés (Quercus pedunculata, Q. sessiliflora, Q. pubescens). Quelques hêtraies exposées au Nord.										

Conclusion. — De cette première analyse des conditions écologiques, il ressort que les hêtraies du massif cantalien présentent un certain nombre d'aspects physionomiques et floristiques. La poursuite de cette analyse en fera très certainement apparaître d'autres qui cependant, entreront dans le cadre général établi ici.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) Avec composition floristique sommaire.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *Un remarquable groupement végétal des hautes Vosges : la Calamagrostidaie subalpine.* Note (*) de M. **Roland Carbiener**, présentée par M. Raoul Combes.

Localisée sur les flancs supérieurs des cirques glaciaires en exposition Sud ou Est, la Calamagrostidaie se singularise par l'apparente hétérogénéité de sa composition floristique. Elle réunit des espèces thermophiles-héliophiles planitiaires, des hygrophiles sub-alpines, des plantes forestières, des neutrophiles et des acidiphiles. Elle est riche en écotypes, ce qui s'explique par son histoire et par l'originalité des conditions mésologiques de ses stations.

Les hautes Vosges centrales granitiques (région du Hohneck) présentent sur le versant oriental alsacien escarpé une série de profondes entailles réalisées par les glaciers de cirque würmiens. Ces parois de cirque, encore très fraîches, boisées jusque vers 1250 m au plus, supportent entre 1250 et 1300 m une très riche végétation herbacée. Devant l'hétérogénéité apparemment « anarchique » de cette végétation, Issler ([1]) se refusait à son étude phytogéographique-sociologique. Or il est possible de classer la couverture végétale des flancs supérieurs des cirques en plusieurs associations bien caractérisées.

L'une d'elles présente un intérêt particulier. Il s'agit d'une prairie naturelle riche en *Calamagrostis arundinacea*, Graminée forestière à l'étage montagnard, mais trouvant ici son optimum écologique. Le *Calamagrostidetum* est localisé aux pentes très raides (30 à 45°) exposées au Sud et à l'Est. Son apparente hétérogénéité floristique provient de la juxtaposition de plantes d'origine et d'écologie très diverses. En effet, le groupement réunit en moyenne 35 à 55 espèces sur 100 m² et est caractérisé par la présence des groupes chorologiques ou mésologiques suivants :

1. Un noyau d'espèces subalpines, souvent d'origine eurasiatique (continentale) à aire d'extension boréo-montagnarde : *Digitalis ambigua*, *Centaurea montana*, *Geranium sylvaticum*, *Serratula macrocephala*, *Hieracium prenanthoïdes*, *Allium victorialis*, *Rubus saxatilis*, *Sorbus chamæmespilus*, *Lilium martagon*, *Knautia sylvatica ssp. Sendtneri*, *Bupleurum longifolium*. Ce sont des « caractéristiques ».

2. Un groupe xéro-thermophile : *Laserpitium latifolium*, *Sedum telephium* ssp. *purpureum*, *Carlina vulgaris* ssp. *longifolia*, *Rosa pimpinellifolia*, *Hypericum montanum*, *Anthericum liliago*, *Scabiosa columbaria*, *Genista tinctoria*, etc.

3. Un groupe d'espèces forestières habituellement localisées dans les Chênaies de l'étage collinéen : *Teucrium scorodonia*, *Hypericum hirsutum*, *Convallaria majalis*, *Polygonatum multiflorum* par exemple.

4. Un groupe nettement hygrophile se mélange cependant aux précédents dans les mêmes relevés et côte à côte, comprenant : *Cicerbita*

plumieri, *Ranunculus plantanifolius*, *Polygonum bistorta*, *Rumex arifolius*, *Sanguisorba major*, *Succisa pratensis*, *Angelica sylvestris*.

5. Un important groupe d'espèces actuellement inféodées aux prairies de fauche de basse altitude : *Arrhenaterum elatius*, *Dactylis glomerata*, *Avena pubescens*, *Galium mollugo*, *Heracleum sphondylium*, *Rumex acetosa*, *Leucanthemum vulgare*, *Vicia sepium*, *Silene inflata*, etc.

6. La « Hêtraie des sommets » et la lande subalpine des « Hautes Chaumes » localisées aux environs immédiats des stations du *Calamagrostidetum*, y envoient enfin de nombreux représentants : *Senecio nemorensis*, *Solidago virga aurea*, *Polygonatum verticillatum*, *Prenanthes purpurea*, *Vaccinium myrtillus*, *Deschampsia flexuosa*, *Poa chaixii*, *Luzula albida*, *Potentilla tormentilla*, etc.

Dans les hautes Vosges les espèces des groupes 1, 2, 3 et 5 sont localisées strictement ou électivement dans la Calamagrostidaie. Cette curieuse composition floristique s'explique par :

1. *L'écologie actuelle du groupement.* — Malgré sa situation abritée des forts vents d'Ouest dominants et en deçà des limites naturelles habituelles de la forêt dans les Vosges (1300-1350 m), la pelouse à *Calamagrostis* n'est qu'à peine parsemée par quelques sorbiers rabougris. C'est que la suralimentation neigeuse des cirques persiste et provoque l'accumulation de congères qui ne disparaissent qu'entre mai et juillet selon leur importance qui dépend moins de l'exposition que des conditions géomorphologiques locales ([2]). Pendant la période végétative les pentes ensoleillées des cirques bénéficient de conditions thermiques très favorables, alors que l'humidité de l'air et du sol restent régulières du fait de leur situation dans l'étage du maximum de pluviosité (2 m) et de nébulosité, et d'un excellent drainage. Ceci peut expliquer la juxtaposition de plantes xéro-thermophiles planitiaires ou collinéennes aux hygrophiles ou aux orophytes subalpins. Le mélange intime de neutrophiles [([1]), ([2]), ([3]), ([5])] et d'acidiphiles ([6]) peut s'expliquer par la nature du sol dont l'humus est un *Mull* acide, mais assez bien pourvu en alcalino-terreux et nitrifiant. En effet le pH est de 5,4 à 6,0, identique à celui des sols de groupements homologues d'Auvergne ([3]) et à défaut d'analyses vosgiennes, citons les taux de saturation en bases des complexes électronégatifs échangeurs d'ions du sol obtenus en Auvergne : ils vont de 30 à 40 %. Ces valeurs sont précisément les mêmes que celles que nous avons relevées pour certaines prairies de fauche extensives des hautes Vosges (*Meo-Festucetum*), qui réunissent aussi des acidiphiles (*Myrtille*, *Arnica*) à des neutrophiles (*Centaurea montana*, *Geranium sylvaticum* et espèces du groupe 5).

2. *Son histoire.* — Les groupes 2, 3, 5 très isolés dans les hautes Vosges et séparés de leurs stations de basse altitude par une large zone de Hêtraies-Sapinières ont pu, comme le remarquent Oberdorfer ([4]), qui décrit un groupement similaire en Forêt-Noire, et Issler, s'installer dès la période de l'« optimum climatique » post-glaciaire. En effet, sachant qu'à cette

époque ni le Hêtre ni le Sapin ne s'étaient encore répandus dans les Vosges, alors couvertes de Chênaies à Tilleuls, Ormes et Coudriers jusqu'aux abords de la crête ([5]), on peut logiquement admettre la mise en place de ces plantes au niveau des cirques à cette époque. Les particularités géomorphologiques des cirques ont toujours empêché leur boisement total.

L'écologie et aussi l'histoire expliquent les affinités de cette Calamagrostidaie, qui, contrairement à d'autres associations vosgiennes, est plus proche de son équivalent de Forêt Noire que de ceux d'Auvergne. On la retrouve, avec 60 % d'espèces communes, dans la Tatra polonaise ([6]), toujours sur les pentes raides exposées au Sud ou à l'Est, à fortes accumulations neigeuses, dans la zone de la limite naturelle de la forêt, et c'est le seul groupement vosgien à présenter des analogies avec certaines associations de l'Altaï ([7]), au cœur du continent asiatique. En effet, le microclimat contrasté semble expliquer la richesse de ce groupement en espèces eurasiatiques continentales, ce qui le singularise par rapport aux autres associations vosgiennes dont la composition floristique est à dominante boréale-subatlantique. De plus les courants de migration post-glaciaires allaient d'Est en Ouest et du Sud vers le Nord; en tant qu'ils concernaient des espèces subcontinentales ou thermophiles, ni la vallée du Rhin, ni le Jura n'ont formé la barrière qu'ils opposaient à tant d'autres migrations en particulier glaciaires (orophytes alpins et arcticoalpins acidiphiles). Ainsi par exemple *Digitalis ambigua* nous a peut-être laissé un témoin de sa migration puisqu'elle existe en plaine d'Alsace dans la Chênaie sèche de la Hardt, sur cailloutis rhénan n'ayant jamais été défriché.

L'établissement progressif de la Hêtraie-Sapinière vers l'âge du bronze provoque l'isolement définitif de beaucoup de constituants de l'association. Cet isolement a pour conséquence le développement de races particulières, surtout parmi les espèces du groupe 5 : *Avena pubescens* y est glabrescente (ssp. *alpina*), alors que *Arrhenaterum elatius* présente des gaines densément velues. *Leucanthemum vulgare* rappelle la forme *delarbrei* des Calamagrostidaies d'Auvergne, etc. Mais la nature phéno- ou génotypique de ces variations reste à élucider. Il ne semble généralement pas s'agir d'accommodats et la Calamagrostidaie pourrait ainsi se révéler comme très riche en écotypes particuliers.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) E. ISSLER, *Vegetationskunde der Vogesen.*, Fischer, Jena, 1942, p. 181.

([2]) G. REMPP, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 682.

([3]) G. LEMÉE et R. CARBIENER, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 103, 82e Session extraord., 1956, p. 7-29.

([4]) E. OBERDORFER, *Süddeutsche Pflanzengesellschaften*, Fischer, Jena, 1957, p. 348.

([5]) F. FIRBAS et coll., *Bibliotheca Botanica*, 121, 1948, 76 pages.

([6]) J. BRAUN-BLANQUET, *Comm. Stat. Int. Géobot. Méd. et Alp.*, n° 1, 1930, 42 pages.

([7]) V. KUMINOVA, *The vegetation of the Altaï*, Novosibirsk, 1960, 449 pages.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Induction de la formation de glycogène dans l'épithélium de proventricule par le mésenchyme de gésier chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Michel Sigot**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'épithélium de proventricule, placé sous l'influence du mésenchyme de gésier, se transforme profondément et devient capable de synthétiser des quantités importantes de glycogène, comme l'épithélium de gésier véritable.

Nous avons mis en évidence, dans un travail antérieur (1), la malléabilité de l'épithélium de proventricule qui, sous l'influence de mésenchyme de gésier, prend la forme de l'épithélium de gésier. Cette transformation se reflète-t-elle au niveau du métabolisme cellulaire ? C'est le problème que nous abordons dans le présent travail.

De nombreuses recherches histochimiques ont été faites sur le tube digestif de l'embryon de Poulet par Moog et ses collaborateurs qui ont mis en évidence la phosphatase alcaline au niveau de l'épithélium digestif. Or on sait que la phosphatase alcaline joue un rôle dans la synthèse du glycogène et qu'il existe une relation topographique entre le glycogène et cette enzyme; on peut donc se demander s'il existe du glycogène dans l'épithélium digestif.

1. Nous étudions le proventricule et le gésier au moment de leur différenciation, c'est-à-dire à partir du 5e jour d'incubation; la technique de culture organotypique de Wolff et Haffen (2) nous permet de suivre l'évolution de ces organes jusqu'à un stade correspondant à celui du 8e jour de l'évolution normale dans l'organisme. Nous avons donc commencé par rechercher le glycogène dans le proventricule et le gésier de l'embryon de 8 jours. La détection du glycogène a été faite par la technique de Hotchkiss-Mac Manus (APS) après fixation des organes par le liquide de Gendre. Nous avons alors constaté, d'une part l'existence effective de glycogène dans l'épithélium et, d'autre part, une différence très nette de stockage de ce corps : le gésier en contient beaucoup alors que le proventricule en est pratiquement dépourvu (*fig.* 1 et 2).

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Coupe d'un proventricule de 8 jours : pas de glycogène (G × 300).

Fig. 2. — Coupe d'un gésier de 8 jours : glycogène abondant (G × 300).

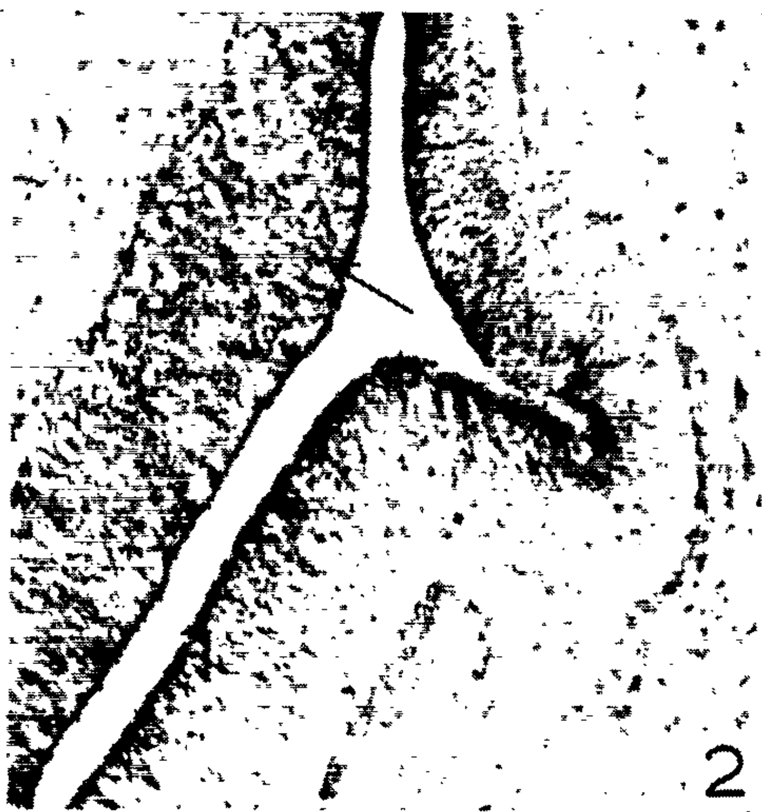
Fig. 3. — Coupe d'un proventricule explanté à 5 jours et cultivé pendant 6 jours : pas de glycogène (G × 300).

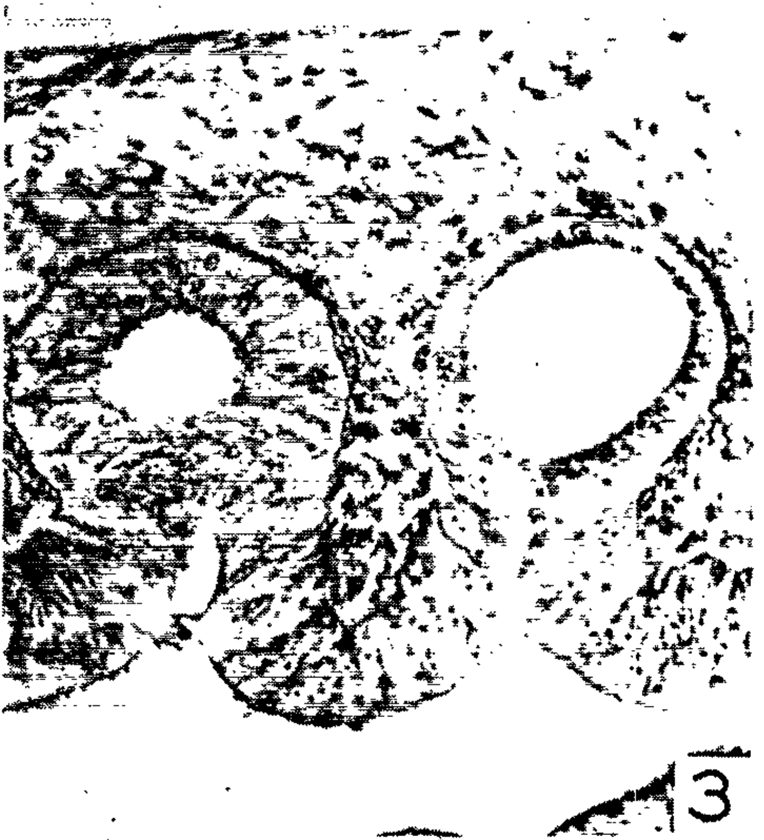
Fig. 4. — Coupe d'un gésier explanté à 5 jours et cultivé pendant 6 jours : glycogène abondant. La plage noire dans la lumière représente une sécrétion de mucus (G × 300).

Fig. 5. — Coupe d'une association mixte : *en haut*, le côté gésier (G) avec glycogène abondant; *en bas*, le côté proventricule (P) pratiquement dépourvu de glycogène. La plage noire dans la lumière représente une sécrétion de mucus (G × 300).

Fig. 6. — Détail de la figure 5 (G × 670).


1


2


3


4


G
P
5


6

2. La deuxième étape de notre travail a consisté à rechercher si cette différence d'accumulation de glycogène se retrouvait sur ces mêmes organes, après leur différenciation *in vitro*. Pour cela, nous avons mis en culture des ébauches de proventricule et des ébauches de gésier à 5 jours d'incubation. Après 5 à 6 jours de culture, on constate dans tous les cas (huit explants de proventricule et dix explants de gésier) la même différence que celle observée au cours du développement normal (*fig.* 3 et 4).

3. Comment réagit l'épithélium du proventricule soumis à l'influence du mésenchyme du gésier ? Nous recherchons le glycogène sur une association mixte que nous réalisons en accolant à un épithélium de proventricule de 5 jours, d'un côté du mésenchyme de proventricule de 5 jours (P) et de l'autre côté du mésenchyme de gésier de 5 jours (G) ([3]). Sur cet ensemble nous pouvons voir, l'un en face de l'autre, l'épithélium de proventricule évoluant normalement et l'épithélium transformé. La réaction de Hotchkiss-Mac Manus révèle la même différence que précédemment; l'épithélium de proventricule, transformé au contact du mésenchyme de gésier, apparaît semblable à l'épithélium de gésier véritable, avec une concentration de glycogène beaucoup plus importante que celle observée dans l'épithélium de proventricule évoluant normalement (*fig.* 5 et 6). Nous avons classé arbitrairement les associations mixtes en quatre catégories, suivant que le glycogène s'accumule plus ou moins dans les deux parties de l'épithélium. Le tableau ci-dessous montre la répartition des explants dans ces quatre catégories :

	Accumulation du glycogène.			
	0.	+.	++.	+++.
12 *Associations mixtes :*				
Côté gésier	1	1	3	7
» proventricule	10	2	–	–

Ces résultats montrent donc qu'à la transformation morphologique de l'épithélium correspond bien une transformation métabolique; de plus, nous avons là un moyen de contrôle supplémentaire de la différenciation de l'épithélium stomacal.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) M. Sigot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2439.

([2]) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.

([3]) M. Sigot, 81e *Congrès de l'A. F. A. S., Rev. Gén. Sc. pures et appl.*, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Évolution de la repolarisation du myocarde ventriculaire chez le fœtus de Rat.* Note (*) de MM. **Claude Bernard** et **Yves-Michel Gargouïl**, présentée par M. Léon Binet.

L'activité électrique transmembranaire du ventricule de Rat est enregistrée au cours de la croissance fœtale. Cette étude permet d'observer une évolution marquée du décours des réponses, celle-ci refléterait les remaniements dont la membrane électrique et son environnement ionique seraient le siège lors de cette période.

De nombreux auteurs ont enregistré le E. C. G. de l'embryon de Vertébrés, alors que peu de tracés d'activité intracellulaire ont été obtenus. Citons toutefois ceux de Fingl, Woodbury et Hecht ([1]) chez l'embryon de Poulet, et ceux de Gargouïl ([2]) chez le fœtus de Lapin. Ces derniers travaux montrent que l'activité électrique ventriculaire de l'embryon est différente de celle de l'adulte.

Nous avons pensé interroger systématiquement la cellule myocardique du fœtus depuis l'apparition des premières contractions jusqu'à la naissance. Les tracés électrocardiographiques d'embryons ne se prêtent pas à des études rigoureuses. L'embryon des Oiseaux est très accessible, mais la faible dimension des cellules ne permet pas d'obtenir des enregistrements intracellulaires reproductibles; c'est pourquoi nous avons choisi le fœtus de Mammifère (Rat) et utilisé la technique de dérivation endocellulaire (microélectrode).

Dans le présent travail l'activité myocardique ventriculaire est enregistrée chez 120 fœtus de Rat de 13 jours et demi *post-coïtum* (*p. c.*) à la naissance; à partir du 13e jour le cœur présente une configuration externe voisine de celle de l'adulte ([3]).

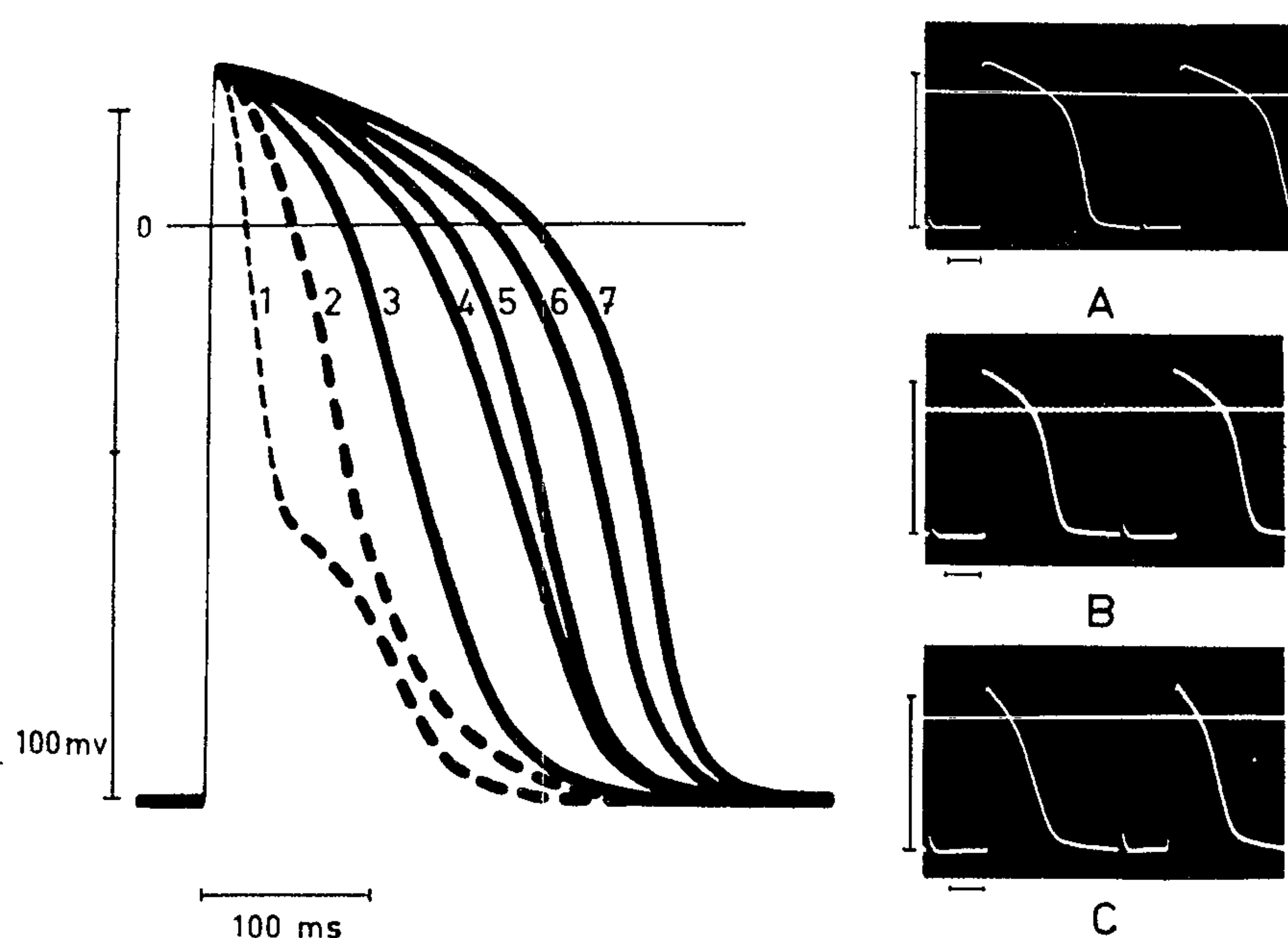
Technique. — La technique générale de cette étude électrophysiologique est celle utilisée classiquement ([4]). Les conditions expérimentales particulières ont été précisées lors d'une précédente publication rapportant les résultats de l'étude préliminaire ([5]).

Résultats. — *a. Rythme spontané à 24°C.* — Le rythme cardiaque, thorax ouvert, pour une température périphérique de 24°C est de l'ordre de :

1,2 à 1,5 c/s à 13 et 14 jours *p. c.*;
1,4 à 1,6 c/s à 15, 16 et 17 jours *p. c.*;
1,5 à 1,7 c/s à 18 et 19 jours *p. c.*;
1,6 à 1,9 c/s à 20 et 21 jours *p. c.*

De 13 jours et demi à 21 jours et demi on observe une diminution de la durée de la réponse intracellulaire évaluée selon la technique utilisée par Gargouïl et Coraboeuf ([6]); elle passe de 280 à 190 ms; dans les mêmes conditions, chez l'adulte, elle est de 150 ms. Les amplitudes sont de l'ordre de 100 à 105 mV pour un potentiel de membrane de 85 mV.

b. Décours du potentiel d'action ventriculaire à 24°C. — L'examen des tracés obtenus lors de la croissance fœtale montre que le décours de la repolarisation typiquement « rectangulaire » à 13 jours et demi *p. c.* (tracé n° 7 et *fig.* A) évolue vers un décours plus « triangulaire » (tracé n° 3 et *fig.* C) voisin de celui observé chez le nouveau-né (tracé n° 2). Toutefois cette progression est stoppée de 15 et demi à 18 jours et demi *p. c.* (tracé n° 5, *fig.* B), lors de cette période les réponses sont strictement superposables.



Schémas superposés des réponses du myocarde ventriculaire de Rat à 24°C.
1, adulte; 2, nouveau-né de 48 h; 3, fœtus de 20 jours et demi et 21 jours et demi *p. c.*; 4, fœtus de 19 jours *p. c.*; 5, fœtus de 15 jours et demi, 16 jours et demi, 17 jours et demi et 18 jours et demi *p. c.*; 6, fœtus de 14 jours et demi *p. c.*; 7, fœtus de 13 jours et demi *p.c.*

Fig. A. — Réponse du myocarde ventriculaire correspondant au tracé 7; stimulation : 2 c/s.
Fig. B. — Réponse correspondant au tracé 5.
Fig. C. — Réponse correspondant au tracé 3.
Échelles : verticale, 100 mV; horizontale, 100 ms.

Discussion et Conclusion. — Lors de la croissance fœtale, chez le Rat, on observe au niveau du ventricule des modifications portant essentiellement sur les phases de la repolarisation. Ces modifications sont vraisemblablement liées à l'évolution des propriétés fondamentales de la membrane et de son environnement ionique.

Il est intéressant de signaler qu'une accélération marquée de la repolarisation se manifeste aux 18e et 19e jours *p. c.*, au moment où Jacquot [8] observe un « virage physiologique » dû aux relations hypophyso-surrénaliennes et à la mise en fonctionnement des glandes thyroïdes chez le fœtus [9].

A 13 jours et demi *p. c.* le cœur du fœtus présente un décours voisin de celui enregistré chez la Grenouille [10] et chez la larve d'Amblystome [11]. Il évolue ensuite progressivement vers un tracé qui se rapproche de celui du Rat adulte.

Il semble intéressant de savoir comment la « membrane » acquiert définitivement ses propriétés fondamentales, c'est pourquoi des études complémentaires sont entreprises pour tenter de relier les caractéristiques électrophysiologiques du cœur fœtal à sa cytologie et à ses propriétés biochimiques.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) E. Fingl, L. A. Woodbury et H. H. Hecht, *J. Pharmacol.*, 104, 1952, p. 103-114.
(2) Y. M. Gargouïl, *Thèse*, Faculté des Sciences, Poitiers, 1958.
(3) C. Marit, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belg.*, 24, 1959, p. 451-474.
(4) E. Corabœuf, C. Kayser et Y. M. Gargouïl, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1444-1447.
(5) Cl. Bernard, H. Monnereau-Soustre et Y. M. Gargouïl, *J. Physiol.*, Paris, 55, 1963, p. 113-114.
(6) E. Corabœuf, Y. M. Gargouïl, G. Wallon et G. Galand, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 823-825.
(7) Y. M. Gargouïl, R. Tricoche, G. Wallon et E. Corabœuf, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1832-1837.
(8) R. Jacquot, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 655-721.
(9) J. P. Geloso, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1239-1244.
(10) J. W. Woodbury et A. J. Brady, *Science*, January 20, 1956.
(11) R. Tricoche, J. Laplaud, H. Monnereau et Y. M. Gargouïl, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 104-106.

(Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences, Poitiers.)

PHYSIOLOGIE. — *Électromyographie du diaphragme au cours des accélérations transverses chez l'Homme.* Note (*) de MM. **Pierre Varène, Philippe Richard** et **Charles Jacquemin**, présentée par M. Léon Binet.

Une expérimentation menée dans la centrifugeuse humaine du Centre d'Essais en Vol a montré que chez l'Homme l'amplitude de l'électromyogramme inspiratoire du diaphragme augmente avec le taux d'accélération alors que le silence électrique de la phase expiratoire se raccourcit et peut même disparaître à partir d'un certain niveau.

L'Homme soumis à des forces d'inertie perpendiculaires à son grand axe présente des perturbations respiratoires importantes. Il s'agit non pas d'un syndrome obstructif mais d'un syndrome restrictif ([4]).

Si la radiographie a pu montrer une déformation de la courbure du diaphragme ([1]), seules des hypothèses ont été formulées sur son comportement dynamique.

L'estimation de l'activité mécanique du diaphragme par l'étude de la pression trans-diaphragmatique est actuellement limitée par les difficultés rencontrées pour la mesure de la pression intrathoracique au cours des accélérations ([2]).

Par contre, il nous a été possible d'étudier l'activité électrique.

Méthodes. — Trois sujets entraînés sont soumis à des forces d'inertie de 1 à 7 g selon différents profils d'accélération (taux de montée, durée des plateaux, etc.) dans la centrifugeuse du Centre d'Essais en Vol.

L'activité électrique du diaphragme est captée à l'aide de deux olives d'argent placées par voie œsophagienne au niveau des piliers postérieurs [technique de Petit et coll. ([3])].

Parallèlement à un signal de débit ou de volume respiratoire, les signaux électriques sont transmis par des contacts tournants, jusqu'à un oscilloscope cathodique. Lorsqu'on explore simultanément d'autres muscles (sterno-cléido-mastoïdiens, grand droit, biceps, quadriceps, etc.) on recueille les potentiels à l'aide d'un enregistreur polygraphe (E. E. G. Alvar).

Résultats. — Le diaphragme conserve une activité cyclique dont l'amplitude croît avec le niveau d'accélération. Comme pour les cycles normaux l'activité électrique s'achève après la phase inspiratoire du pneumotachogramme. A partir de 3 g l'électromyogramme débute avant la fin de l'expiration. Ces deux phénomènes s'accentuent avec le taux d'accélération, parallèlement à l'accroissement de la ventilation, lui-même consécutif à l'augmentation de la fréquence respiratoire ([6]).

Chez un des sujets, au-dessus de 5 g on n'observe plus de silence électrique expiratoire. Cependant, au cours de cette phase, l'activité électromyographique est très notablement inférieure en amplitude à électromyogramme inspiratoire.

Discussion. — Alors que les muscles inspiratoires accessoires du cou présentent une activité posturale permanente ([5]) le diaphragme reste le muscle inspiratoire principal au cours de la ventilation exagérée des accélérations transverses.

Cette activité est à opposer au silence électrique des muscles accessoires de l'expiration (grands droits) ou squelettiques (biceps, quadriceps), constatation qui permet d'éliminer l'hypothèse d'une activité musculaire généralisée en réponse à l'agression représentée par l'accélération.

En outre, l'absence de silence électrique expiratoire chez un des sujets pose le problème d'une éventuelle activité tonique du diaphragme. Elle serait en rapport avec l'existence d'un contrôle proprioceptif du diaphragme distendu par l'accroissement de la pression abdominale. Ce phénomène est analogue à celui que nous avons observé dans la respiration sous pression négative.

En conclusion : Le diaphragme est le muscle inspiratoire principal de la ventilation au cours des accélérations transverses. A son activité phasique peut s'ajouter une activité tonique proprioceptive.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) E. J. HERSHGOLD, *Aérosp. Méd.*, 31, 1960, p. 213-220.
(2) CH. JACQUEMIN et P. VARÈNE, *Symposium U. N. E. S. C. O.*, Paris, 1962, Springer Verlag (Vien) (sous presse).
(3) J. M. PETIT, G. MILIC-EMILI et L. DELHEZ, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 190.
(4) P. VARÈNE et CH. JACQUEMIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3652.
(5) P. VARÈNE, PH. RICHARD et CH. JACQUEMIN, *C. R. Soc. Biol.*, 1963 (sous presse).
(6) J. F. WATSON, N. S. CHERNIACK et F. W. ZECHMAN, *J. Clin. Invest.*, 39, 1960, p. 1737-1743.

(*Laboratoire de Physiologie, Centre d'Essais en Vol, Brétigny-sur-Orge.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Blocage hypophysaire au cours de la saison sèche chez deux Reptiles varanidés, et quelques répercussions métaboliques.* Note (*) de M. **René Godet** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Le blocage de la portion pharyngienne de l'hypophyse et des autres endocrines est complet chez *Varanus exanthematicus* dès le début du jeûne de la saison sèche. L'involution atteint les diverses catégories cellulaires dans un *ordre donné*, qui permet de déceler très clairement les corrélations hypophyso-endocrines et d'expliquer quelques faits physiologiques bien singuliers, tels la *poussée hyperglycémique* naturelle, et la stabilité glycémique chez certains *pancréatoprives*.

Dans nos recherches concernant l'agression climatique sur la région diencéphalo-hypophysaire nous avons retenu deux Reptiles varanidés parce qu'ils permettent la comparaison de deux espèces voisines à comportement très différent : *Varanus exanthematicus* (V. e.) à habitus terrestre, *Varanus niloticus* (V. n.) abandonnant la vie aquatique seulement en période sèche. Ils peuvent alors être *réunis dans un même terrarium dans les conditions naturelles de jeûne global.*

Dans les deux cas nous observons un blocage hypophysaire; très vite installé chez V. e., très lent chez V. n. L'allure de l'involution cellulaire diffère dans les deux espèces et le métabolisme s'en trouve différemment affecté. Chez les Reptiles les variations individuelles sont toujours importantes et nos conclusions concernent l'évolution d'une centaine d'individus.

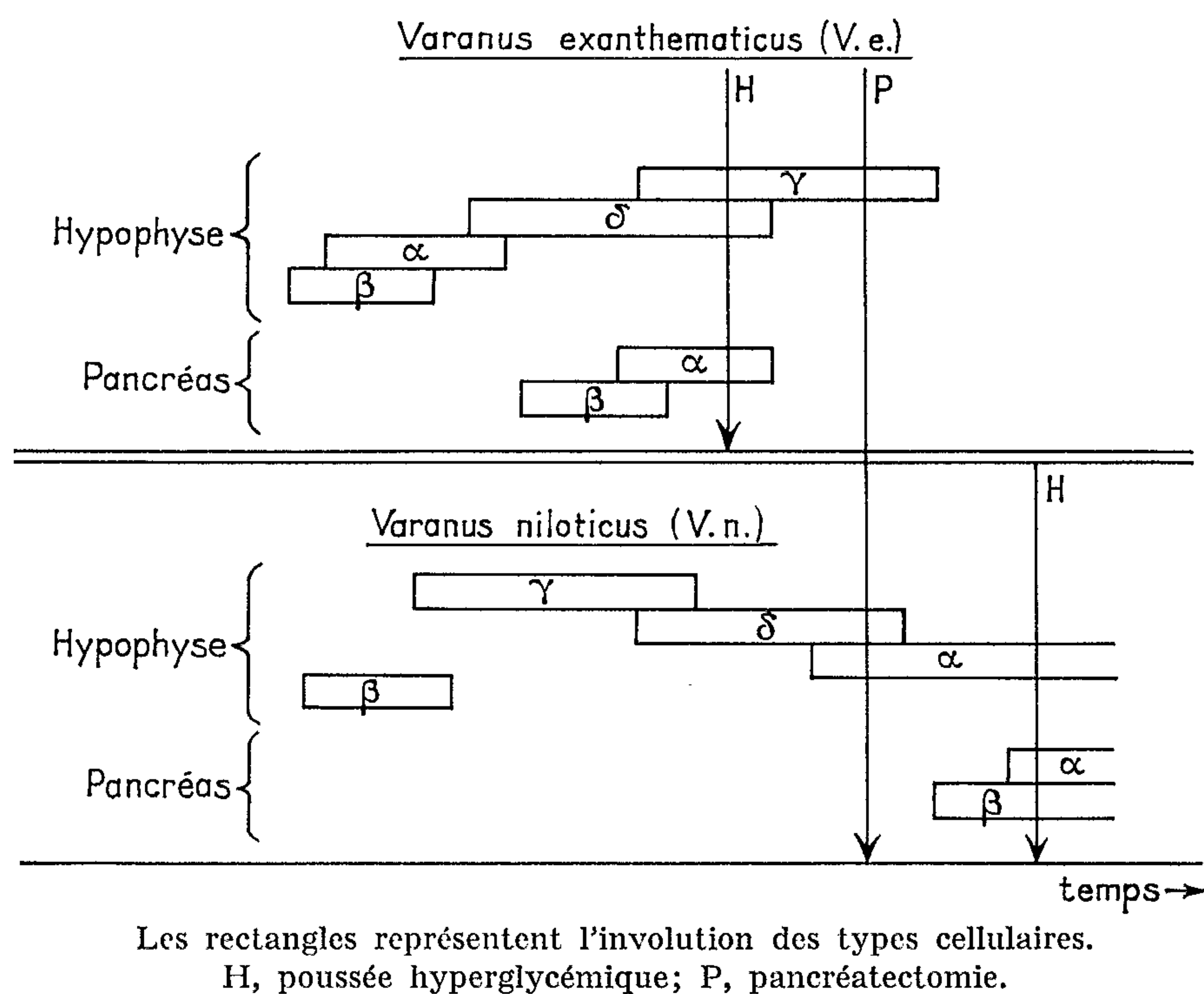
Évolution hypophysaire. — Nous en tenant aux quatre principaux types cellulaires faciles à mettre en évidence d'une manière classique nous observons une involution des cellules α, β, γ, δ. Très rapide chez V. e., très lent chez V. n., elle n'affecte pas les différents éléments dans le même ordre. On voit (tableau) que les cellules α sont les premières à être affectées chez V. e. et les dernières chez V. n. L'ordre inverse caractérise les cellules γ.

Corrélations endocriniennes. — Le tableau trace l'involution des glandes soumises clairement à l'action de la portion pharyngienne. Une excellente corrélation existe entre l'activité de cellules β et le développement folliculaire ou spermatique, l'activité γ et l'évolution lutéotrophique ou interstitielle, l'activité δ et la thyroïde ([2]). Donc d'une manière classique on peut considérer $\beta \rightarrow$ F. S. H., $\gamma \rightarrow$ L. H., $\delta \rightarrow$ T. S. H. Pour les cellules α au sujet desquelles les chercheurs ne sont pas unanimes, il y a chez les deux varans une corrélation parfaite entre l'activité α et la portion mésodermique de la surrénale; donc pour le moins $\alpha \rightarrow$ A. C. T. H. Le décalage signalé entre les V. e. et V. n. ne permet à cet égard aucune confusion. Quant à la portion sympathique surrénalienne elle régresse toujours plus tardivement.

L'involution du pancréas endocrine est surtout remarquable chez V. e. où elle est précoce et complète. Mais dans les deux cas les cellules β invo-

luent avant les cellules α. Dans les stades intermédiaires nous observons donc des îlots de Langerhans constitués uniquement de cellules α bien fonctionnelles.

Répercussions métaboliques. — Il s'agit d'une économie de jeûne chez les deux espèces, mais dont l'évolution est fort différente comme nous le montre l'étude de la glycémie, du glycogène hépatique et des corps adipeux, de la lipémie (acides gras libres et totaux). Nous rapportons par ailleurs ([3]) ces nombreux résultats mais nous attirons l'attention sur quelques faits apparemment singuliers.



Les rectangles représentent l'involution des types cellulaires.
H, poussée hyperglycémique; P, pancréatectomie.

1° Il existe une *poussée hyperglycémique* très intense chez les varans en position H du tableau. Or l'autopsie a toujours révélé la disparition des cellules β pancréatiques, alors que les cellules α, et la portion sympathique surrénalienne restaient actives.

2° La *pancréatectomie* en position P du tableau faite simultanément chez les deux espèces crée une *hyperglycémie* (de 1 à 2,5 °/₀₀ dès le premier jour et pendant 15 jours) chez V. n. tandis que la *glycémie reste invariable* dans les mêmes conditions chez V. e. Mais chez celui-ci le blocage endocrinien est complet notamment au niveau du pancréas endocrine, comme à celui de toutes les glandes hyperglycémiantes. Par la suite nous avons pu provoquer une hyperglycémie très marquée par l'adrénaline chez ce pancréatoprive, ce qui prouve bien qu'il s'agissait d'un déficit endocrinien.

En conclusion : Pendant la saison sèche on observe le blocage hypophysaire plus ou moins rapide chez les Reptiles varanidés étudiés. Celui-ci s'accompagne d'une involution endocrinienne générale et particulièrement sévère chez *Varanus exanthematicus* dont le métabolisme lipidique devient très ralenti. Le comportement est alors catatonique, la motricité est abolie mais le système nerveux paraît intact.

Cette involution bien que soumise à d'importantes variations individuelles permet de saisir très clairement les corrélations entre l'activité des types de cellules hypophysaires et le développement des glandes endocrines; aussi les relations jusqu'alors imprécises des cellules hypophysaires α avec les éléments surrénaliens d'origine mésodermique est ici très nettement affirmée.

La progression et l'ordre d'involution cellulaire peuvent faire apparaître des situations physiologiques très originales. Telle la poussée hyperglycémique naturelle ou l'invariabilité glycémique des pancréatoprives. Mais ces situations *éphémères* qui sont l'expression du fonctionnement *momentané* de l'organisme, prennent leur signification dans l'acheminement général de l'état d'activité à l'état de repos de l'ensemble des fonctions endocriniennes.

Par exemple il n'y a pas lieu d'attacher de l'importance à la situation *diabétique* du varan. Elle cesse dès que les facteurs hyperglycémiants disparaissent à leur tour avec l'involution progressive de l'hypophyse et des surrénales.

La sévérité du blocage hypophysaire chez *Varanus exanthematicus* est tout à fait exceptionnelle et l'involution est brutale. Elle ne peut être comparée à celle des Mammifères hibernants chez lesquels la fonction endocrine reste discrète mais très nettement affirmée. Et surtout la vigilance demeure chez le varan tandis que l'hibernant entre en sommeil.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle J. Guillen.

(2) Étude à l'aide de ^{131}I en collaboration avec M. Dupé.

(3) In *Annales de la Faculté des Sciences*, 1963.

(*Chaire de Biologie animale,*
Faculté des Sciences de Dakar.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Évolution de deux lots de fœtus d'âge différent chez la Ratte normale traitée par la trifluopérazine. Prolongation fonctionnelle des corps jaunes et rétention des premiers fœtus* in utero. Note (*) de

MM. **Alexandre Psychoyos**, **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Germaine Acker**, présentée par M. Robert Courrier.

Repoussée par la trifluopérazine, l'ovoimplantation est provoquée séparément dans chaque corne utérine à quelques jours d'intervalle. Deux lots de fœtus d'âge physiologique différent évoluent normalement; la prolongation fonctionnelle des corps jaunes s'oppose à l'expulsion des fœtus les plus âgés.

Chez la Ratte gestante sans hypophyse, la mise bas est retardée; la montée laiteuse reportée de 3 jours indique une prolongation fonctionnelle du corps jaune (CJ) [1]. L'hypophyse limite la durée de la gestation, mais par quel intermédiaire, CJ ou placenta frappé dans sa fonction lutéotrope (LTH) ? Chez la Ratte sans hypophyse, la vie fonctionnelle du CJ est allongée de 5 ou 6 jours lorsque deux séries successives de nidations assurent une stimulation placentaire prolongée [1]. Cette seconde expérience ne peut aider à préciser le point où intervient l'hypophyse. Il en irait autrement si on la répétait chez l'animal intact : alors la limitation de la gestation à 22 jours indiquerait une action simple de l'hypophyse sur le CJ, une prolongation, l'intervention du placenta. Comment obtenir l'évolution prolongée de deux lots de fœtus d'âge physiologique différent chez la Ratte intacte ?

Par des injections juxta utérines de quantités minimes d'œstrogène, Yoshinaga [2] a pu, chez la Ratte lactante fécondée, provoquer l'implantation des seuls blastocystes de la corne traitée; ceux qui restent libres s'implantent ultérieurement. Chez la Ratte castrée au début de la gestation, la progestérone seule n'assure pas la nidation; mais si, en plus, de l'œstradiol est injecté localement, les œufs s'implantent dans la seule corne traitée; une nouvelle injection sous-cutanée d'œstradiol provoque la nidation des œufs restés libres; il y a évolution prolongée de deux lots de fœtus d'âge différent [3]. Le même procédé procure le même résultat après transfert précoce de l'hypophyse sous la capsule rénale [4].

L'ovaire de la Ratte qui allaite [1] et de l'hypophysectomisée [1] ne constitue pas un obstacle à l'évolution simultanée de fœtus d'âge différent, éventuellement jusqu'à terme pour les plus jeunes [4].

Un tranquillisant, la trifluopérazine (TFP), suspend la nidation chez la Ratte intacte; une seule injection sous-cutanée de 0,1 μg d'œstradiol suffit à provoquer l'implantation [5]. Nous avons appliqué la technique des implantations successives provoquées [[1], [3]] à la Ratte traitée par la TFP.

Matériel et méthodes. — Le bouchon vaginal marque le 1er jour de la gestation. Du 3e au 10e jour inclus est faite, à 12 h, chaque jour, une injection sous-cutanée de TFP (stelazine, terfluzine), à la dose de 2 mg/100 g le 1er jour, puis de 1 mg/100 g.

Dans la matinée du 5e jour sont faites, au contact de la corne droite, deux ou trois injections de 0,0025 μg d'œstradiol dans 0,025 ml d'huile de sésame. Trois jours plus tard une laparotomie révèle, à droite, des nidations typiques du 7e jour, aucune à gauche. On provoque la nidation du deuxième lot de blastocystes grâce à l'injection sous-cutanée de 0,1 μg d'œstradiol, 6 jours en moyenne après le premier traitement local. Quelques femelles ont un retard de 3 ou 4 jours seulement en raison de l'action transitoire de la TFP. On prend comme référence de temps l'âge réel de la gestation pour le premier lot d'ovoimplantations.

Des biopsies mammaires sont en règle faites, presque quotidiennes, à partir du 23e jour.

RÉSULTATS. — A. *Deux lots de fœtus d'âge différent peuvent évoluer chez la Ratte normale.* — Si les doses de TFP sont suffisantes et les injections locales d'œstradiol efficaces, la réussite est aisée. Pour nos 14 rattes, l'intervalle a été deux fois de 3 jours, deux fois de 4 jours, une fois de 5 jours, huit fois de 6 jours et une fois de 7 jours.

B. *Retard de la montée laiteuse.* — Une femelle (intervalle de 3 jours) subit des biopsies mammaires précoces : la montée laiteuse a lieu entre le 24e et le 25e jour. Une des deux femelles à intervalle de 4 jours met bas le 28e jour (montée laiteuse après le 26e jour); l'autre met bas un peu tôt, au 26e jour, la montée laiteuse s'étant faite entre les 22e et 24e jours. Dans le seul cas où l'intervalle est de 5 jours, montée laiteuse entre les 21e et 23e jours, préludant à l'expulsion simultanée, le 23e jour, des deux lots de fœtus. Pour les huit femelles à intervalle de 6 jours, cinq biopsies au 23e jour et trois au 24e jour révèlent des acini non déplissés. Chez une femelle qui mettra bas le 26e jour un petit mort de 2e génération, les acini s'ouvrent au 25e jour. Les six femelles biopsiées au 26e jour ont des acini fermés (deux fois en voie de déplissement). Chez la seule femelle à intervalle de 7 jours les acini s'ouvrent le 27e jour, 2 jours avant la mise bas.

C. *Date de la mise bas.* — Une seule femelle (intervalle de 5 jours) a expulsé simultanément, le 23e jour, les petits de 1re génération, vivants, et les fœtus de 2e génération, morts. Une femelle (intervalle de 6 jours) est sacrifiée, mourante, au 28e jour, sans avoir mis bas. Chez une seule (intervalle de 6 jours), on vide la corne droite le 25e jour et le deuxième lot de fœtus est expulsé entre le 27e et le 28e jour.

Pour les 11 restantes, la mise bas tend à se situer au moment où les fœtus de 2e génération sont à terme; ils sont âgés, une fois de 19 jours pleins, trois fois de 21 jours, six fois de 22 jours et une fois de 23 jours.

Lorsque l'intervalle est court, des petits morts de 1[re] génération peuvent être expulsés avec les plus jeunes. S'il est plus long, les plus âgés sont retenus *in utero* et macèrent. Jamais il n'y a eu deux accouchements successifs. Ces 11 femelles ont eu, au total, pour la 2[e] génération, 30 petits vivants et 10 morts. Plusieurs ont commencé à allaiter.

D. *A l'autopsie.* — Le jour de la mise bas, les ovaires contiennent de grands follicules et de beaux CJ gestatifs commençant parfois à involuer. Le vagin est celui du postpartum : une belle mucification gestative recouvre une prolifération œstrogénique des couches basales.

Commentaires. — 1° Il semble que la TFP repousse la nidation dans la mesure où, en inhibant l'hypophyse gonadotrope, elle suspend la sécrétion œstrogénique de l'ovaire ([5]). Celle-ci doit être à peu près complètement supprimée puisque 0,1 μg d'œstradiol suffit à annuler l'effet de la TFP ([5]). Comme d'autre part, on sait que 0,03 μg d'œstradiol par jour s'opposent au déciduome traumatique chez la Ratte castrée progestéronisée ([6]), bien peu d'œstrogène doit être présent chez les femelles recevant de la TFP puisque l'utérus peut se décidualiser alors que leurs CJ sécrètent depuis longtemps de la progestérone.

Combinée à l'utilisation de la TFP, la technique des nidations provoquées successives procure un moyen simple de faire évoluer deux générations de fœtus d'âge différent chez la Ratte intacte et d'aborder certains problèmes tels que : déterminisme de la mise bas ou survie des CJ.

2° Une simple laparotomie retardant la mise bas ([7]), on peut craindre que, chez cinq de nos rattes, des biopsies mammaires répétées à partir du 21[e] jour n'aient agi dans le même sens. Mais il ne peut en être ainsi chez les cinq femelles qui n'ont subi leur première biopsie qu'au 23[e] jour; et encore moins chez les quatre autres : trois (intervalle de 6 jours) ont les acini fermés sur la première biopsie faite le 26[e] jour et mettent bas les 28[e]-29[e] jours; la dernière (intervalle de 3 jours) a mis bas au 25[e] jour sans avoir subi de biopsie mammaire.

Il est clair que c'est la deuxième génération de fœtus qui s'oppose à l'expulsion des premiers arrivés à terme, mais pas en constituant un obstacle mécanique.

Il est remarquable que jamais il n'y ait eu deux accouchements successifs; or, il y en a deux, à deux semaines d'intervalle, dans les rares cas connus de superfœtation spontanée chez la Ratte; si bien qu'on peut se demander si le premier accouchement n'est pas alors rendu possible par la levée d'un frein lié aux premiers fœtus, à un moment où le même frein, mais provenant des plus jeunes, n'est pas encore efficace. Chez nos rattes, qui n'ont qu'une génération de CJ et deux lots de fœtus d'âge assez voisin, le frein ne serait jamais levé.

Par l'ocytocine, la neurohypophyse joue, dans la mise bas, un rôle mal défini; si son insuffisance pouvait être suspectée chez la Ratte sans hypophyse ([1]), il n'en est pas de même dans la présente série.

3° Le retard de la mise bas, celui de la montée laiteuse, l'état du vagin *postpartum* sont des indications non équivoques que, en présence comme en l'absence d'hypophyse, une stimulation placentaire prolongée repousse la mort fonctionnelle du CJ. Si les jours du CJ fonctionnel sont comptés, ce n'est pas une caractéristique innée, puisqu'on peut retarder sa mort. L'hypophysectomie prolonge la vie fonctionnelle du CJ gestatif, ce qui permet d'affirmer que l'hypophyse exerce sur le CJ une influence néfaste, mais ni absolue ni inconditionnelle, puisqu'une stimulation placentaire peut la contrebalancer.

Il est possible que l'hypophyse hâte le vieillissement du placenta et lèse ainsi la fonction LTH de celui-ci. On peut également imaginer que, à un certain âge, le placenta cesserait de freiner la sécrétion par l'hypophyse d'un facteur nuisible au CJ ou encore qu'il cesserait de favoriser la destruction de ce facteur dans le sang circulant. Les deux dernières hypothèses sont compatibles avec la conception de Rothchild ([8]) selon qui les gonadotropines (FSH + LH) précipitent la mort du corps jaune.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) J. J. ALLOITEAU, A. PSYCHOYOS et G. ACKER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4284.
([2]) K. YOSHINAGA, *J. Reprod. Fertil.*, 2, 1961, p. 35.
([3]) A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4360.
([4]) R. CANIVENC et G. MAYER, *Ann. Endocrinol.*, 16, 1955, p. 1.
([5]) A. PSYCHOYOS (à paraître dans *J. Endocrinol.*).
([6]) I. ROTHCHILD et R. K. MEYER, *Physiol. Zool.*, 15, 1942, p. 216.
([7]) A. M. HAIN, *Quart. J. Exp. Physiol.*, 24, 1934, p. 117.
([8]) I. ROTHCHILD, *Endocrinology*, 67, 1960, p. 9.

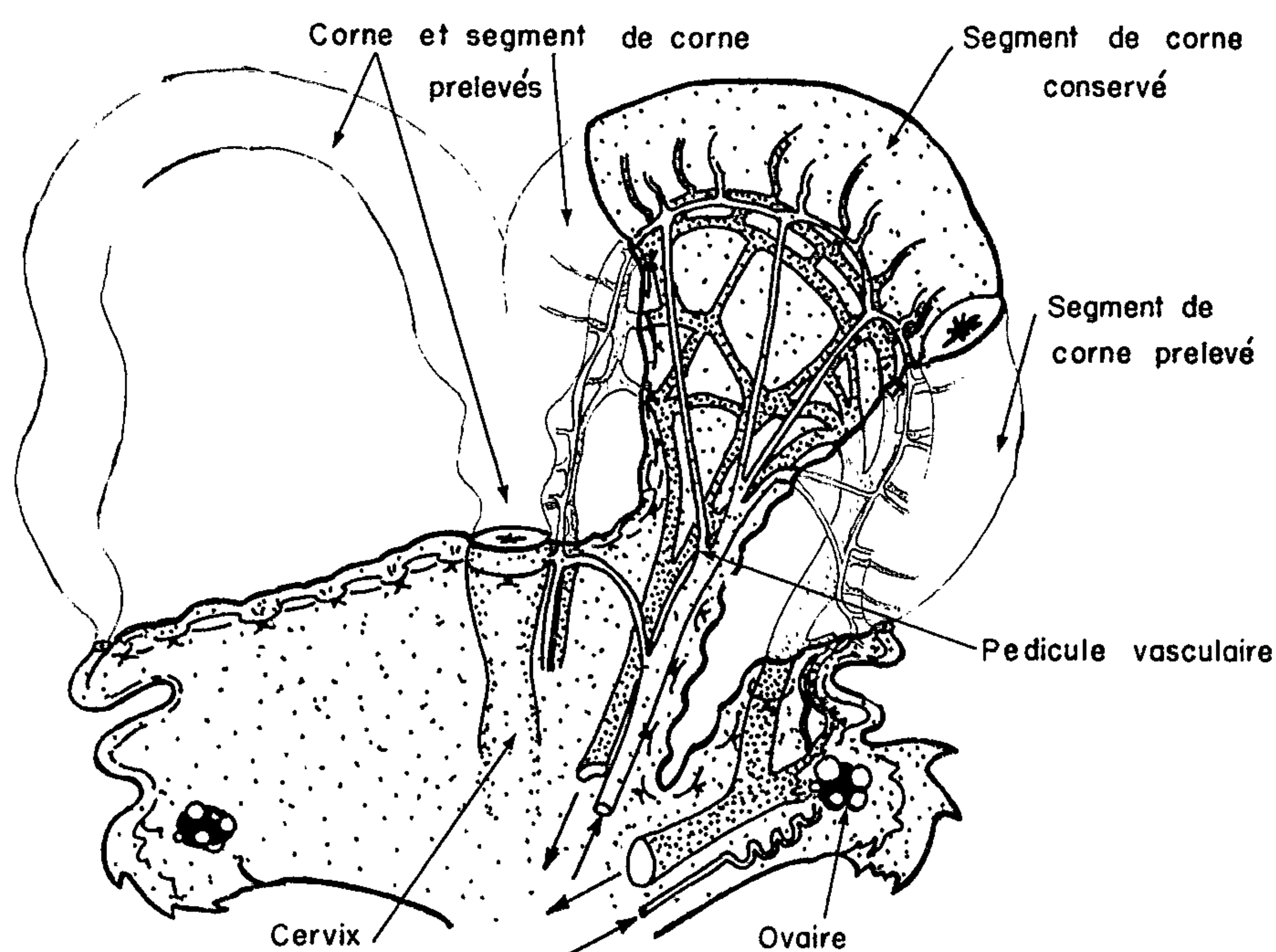
(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet d'autotransplants utérins sur le cycle œstrien de la Truie* (¹). Note (*) de MM. **François du Mesnil du Buisson** et **Pierre Rombauts**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hystérectomie totale chez la Truie pendant la phase lutéale du cycle entraîne la persistance des corps jaunes [(²), (³), (⁴)]. Ce contrôle du corps jaune par l'utérus pouvait s'exercer par deux voies, nerveuse ou endocrine.

Bien qu'une expérience (⁵) ait mis en évidence une action humorale des extraits utérins sur le fonctionnement *in vitro* des corps jaunes de la Truie, jusqu'ici rien ne permettait d'exclure la voie nerveuse comme mode de transmission nécessaire au contrôle de l'utérus sur l'ovaire *in vivo*.

Les deux expériences rapportées ici apportent une preuve directe de l'existence d'une relation purement endocrine.



a. Isolement d'une fraction de corne in situ. — Sur trois lots de cinq truies, on pratique l'ablation partielle de l'utérus, en laissant un morceau suffisant de corne pour assurer la régression des corps jaunes et la régularité des cycles. Cette portion de corne est séparée de la trompe au niveau de la jonction utéro-tubaire, mais reste reliée à l'artère et à la veine utérine par un pédicule comprenant une ou deux veines et artères (*fig.* 1). L'anse utérine conservée est amarrée au moignon cervical.

Dans le premier lot, les veines et artères du pédicule utérin sont en outre dénudées, c'est-à-dire qu'on arrache le parenchyme du ligament large et les vaisseaux lymphatiques et qu'on conserve seulement les trois tuniques vasculaires, la *propria* étant même lésée dans un cas.

Pour le deuxième lot, on baigne pendant 5 mn les veines et artères du pédicule utérin, mises à nu comme précédemment, dans l'alcool à 95°, pour tenter de détruire le réseau sympathique et parasympathique périartériel et péri-veineux.

Dans le troisième lot le pédicule utérin n'est pas modifié. Ce lot sert de témoin aux deux autres.

Que les vaisseaux soient brûlés à l'alcool, dénudés ou non, on constate en général le maintien des cycles, ceux-ci étant légèrement allongés comme il a déjà été signalé après hystérectomie partielle [(4), (6)].

Mais cette expérience comme celle d'Anderson et Melampy (1962) (7) laisse toujours subsister le doute d'un maintien d'une connection nerveuse.

b. Transplantation et autogreffe utérines. — Spies et ses collaborateurs en 1960 (3) avaient tenté cette opération sur trois truies au 7e jour du cycle œstrien, mais les transplants, quoique montrant au moment de l'abattage un endomètre « au moins partiellement fonctionnel », n'avaient pu maintenir les cycles, et 24 et 30 jours après l'œstrus préopératoire, ils laissaient les corps jaunes florides, comme en cas d'hystérectomie totale. Bien que ce résultat négatif n'ait pas valeur de preuve, comme le soulignent les auteurs, il leur suggéra le « rejet de l'hypothèse d'une fonction métabolique ou d'une hormone de l'utérus ».

Pensant que ce résultat pouvait être dû à la présence d'une trop petite quantité de tissu utérin « fonctionnel », nous nous sommes appliqués à obtenir une très bonne greffe. Pour ce faire, nous avons pratiqué l'opération en deux temps.

TABLEAU I.

Numéro des truies.	Première (*) intervention.	Cycles suivants.	Deuxième (*) intervention.	Cycles suivant la section du pédicule.
1706	J_8	23-20-21-20	J_2	21-22-22-22-22-24-22-22-23
1762	J_4	26-23-24	J_2	22-23-23-23-22-23
1775	J_3	23-21-22	J_7	21-23-22-22-24-23
1670	J_7	22-22-22	J_4	Corps jaunes persistant malgré une greffe bien prise

(*) Intervalle entre le premier jour de l'œstrus (J_0) et le jour du cycle où l'opération a été pratiquée.

Dans un premier temps, l'une des cornes utérines est supprimée de même que le corps de l'utérus; l'autre corne, après qu'on ait réduit son attache à un pédicule de 5 à 7 cm de large, est soudée par un grand nombre de points séparés au feuillet pariétal du péritoine. Dans ces conditions (tableau I) le cycle ovarien n'est point perturbé pour les quatre truies traitées (11 *cycles* de 20 à 23 jours sur 13 cycles observés).

Dans un deuxième temps, 2 à 3 mois après la première opération, on coupe le pédicule. Trois truies sur quatre ont alors continué à avoir des cycles absolument réguliers (19 cycles de 21 à 23 jours sur 21 cycles observés).

L'une de ces truies a été réouverte le 13e jour d'un de ses cycles; les ovaires et corps jaunes ont l'aspect typique de la phase lutéale; un corps jaune pesant 404 mg a été prélevé; il contenait 27,7 μg de progestérone, quantité comparable à celle détectée dans les corps jaunes au même moment d'un cycle normal par Duncan et ses collaborateurs (8). Deux corps jaunes ont été marqués en passant à travers leur tissu, un fil très fin de nylon noir.

Sur cet ovaire prélevé à l'œstrus suivant, les corps jaunes marqués avaient complètement régressé, tandis que l'ovaire portait de nombreux follicules prêts à se rompre. Enfin l'ablation de la greffe utérine sur cette même truie a entraîné l'arrêt des cycles et le maintien des corps jaunes (corps jaunes marqués à l'hystérectomie persistant après 75 jours et pesant 400 mg).

L'utérus greffé sur la paroi abdominale assure donc, en même temps qu'un comportement d'œstrus normal, la régression de corps jaunes fonctionnels.

Plusieurs expériences du même genre ont montré que sur d'autres espèces le contrôle utérin de l'ovaire pouvait être assuré par des greffes utérines, Ratte (9), Lapine (10), Cobaye (11); la nôtre prouve que, chez la Truie également, on peut exclure d'une façon certaine aussi bien l'existence obligatoire d'une voie nerveuse qu'une régulation hémodynamique entre l'utérus et l'ovaire pendant le cycle.

Seules subsistent les hypothèses d'un rôle métabolique ou hormonal de l'utérus vis-à-vis de l'ovaire.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) Avec la collaboration technique de P. C. Léglise.

(2) F. du Mesnil du Buisson et L. Dauzier, *Ann. Zootech.*, série D, suppl. 8, 1959, p. 147.

(3) H. G. Spies, D. R. Zimmerman, H. L. Self et L. E. Casida, *J. Anim. Sc.*, 19, 1960, p. 101.

(4) L. L. Anderson, R. L. Butcher et R. M. Melampy, *IVe Congrès de Reproduction animale*, La Haye, 1961, p. 329.

(5) G. W. Duncan, A. M. Bowerman, L. L. Anderson, W. R. Hearn et R. M. Melampy, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 199.

(6) F. du Mesnil du Buisson, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 1, 1961, p. 105.

(7) L. L. Anderson et R. M. Melampy, *Anat. Rec.*, 142, 1962, p. 209.

(8) G. W. Duncan, A. M. Bowerman, W. R. Hearn et R. M. Melampy, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 104, 1960, p. 170.

(9) O. Hechter, M. Fraenkel, M. Lev et S. Soskin, *Endocrinology*, 26, 1940, p. 680.

(10) J. P. Chu, C. C. Lee et S. S. You, *J. Endocrin.*, 4, 1946, p. 392.

(11) R. L. Butcher, K. Y. Chu et R. M. Melampy, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 442.

(*Laboratoire de Physiologie de la Reproduction, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches sur le test histochimique de la méthylation appliqué à l'étude de la préhypophyse chez* Carassius auratus. Note (*) de M. **Marc Deminatti** ([1]), transmise par M. Max Aron.

Après administration de $Na_2\,^{35}SO_4$, la méthylation des coupes d'hypophyses de *Carassius auratus*, précédée ou non de l'oxydation par l'acide permanganate-sulfurique, entraîne, dans les cellules A. F. G. +, B. A. +, la perte totale de la radioactivité due aux groupements $^{35}SO_4$.

En des recherches antérieures, nous avons observé, par la technique histoautoradiographique, après administration de $Na_2\,^{35}SO_4$, chez *Carassius auratus*, une intense fixation de ^{35}S dans les cellules préhypophysaires aldéhyde-fuchsine-Gomori positives (A. F. G. +) et colorables par le bleu Alcian (B. A. +) après oxydation à l'acide permanganate-sulfurique. Par contre, après injection de ^{35}S-méthionine, la radioactivité dans ces mêmes cellules est très faible. Nous avons démontré que le ^{35}S décelé par la technique histoautoradiographique, après administration de $Na_2\,^{35}SO_4$ se trouve intégré à l'état d'ester sulfurique, vraisemblablement dans les constituants mucopolysaccharidiques contenus dans ces cellules A. F. G. + [([2]), ([3])]. Les travaux sur la méthylation de S. Spicer et coll. ([4]) nous ont conduit à l'étude, chez ce Poisson, par la technique histo-autoradiographique, des effets de la méthylation [([5]), ([6])] ou du lavage prolongé à l'eau distillée sur l'intensité de la radioactivité des coupes d'hypophyses, après administration de $Na_2\,^{35}SO_4$ ou de ^{35}S-méthionine.

Méthodes expérimentales. — Cette étude porte sur 21 Poissons, dont 15 ont reçu une dose unique de 10 μCi de radiosulfate par gramme de poids corporel, et dont les six autres ont reçu 0,5 μCi de ^{35}S-méthionine par gramme de poids corporel.

Les autopsies ont été pratiquées 24 h après l'injection unique intra-péritonéale. Les hypophyses ont été fixées au formol à 10 % ou au formol-Baker et débitées en coupes sériées.

Les coupes appartenant à chaque hypophyse ont été disposées sur des lames réparties en trois groupes :

1° Les lames du groupe 1 sont simplement séchées après déparaffinage et ne subissent aucun traitement avant d'être recouvertes par l'émulsion photographique.

2° Les lames du groupe 2 sont oxydées par l'acide permanganate-sulfurique (2 mn), puis soit placées dans de l'eau distillée à 60° (pendant 5 mn ou 5 h), soit méthylées selon le procédé de Fischer et Lillie (pendant 12 ou 24 h) ([5]).

3° Les lames du groupe 3 sont traitées de la même façon que celles du groupe 2, mais sans avoir été soumises préalablement à l'oxydation par l'acide permanganate-sulfurique.

Ensuite, toutes les lames sont recouvertes par une émulsion photographique pelliculaire (AR 10, Kodak). Après une durée d'exposition de 2 mois, nous avons procédé au développement simultané de toutes les lames d'un même cas afin de pouvoir comparer les intensités du noircissement des émulsions photographiques.

Sur un certain nombre de lames nous avons pris des clichés photographiques des histoautoradiographies. Puis les coupes photographiées sont débarrassées de l'émulsion photographique et colorées à l'A. F. G. ou au B. A. On peut ainsi apprécier, pour une même cellule, l'intensité de la radioactivité et de la coloration à l'A. F. G. et au B. A.

Résultats expérimentaux. — A. *Après administration de* $Na_2\,^{35}SO_4$. — 1° *Étude de l'action du lavage par l'eau distillée :* Les lames du groupe 1, témoin, nous permettent d'apprécier dans chaque cas l'intensité de la



Fig. 1.

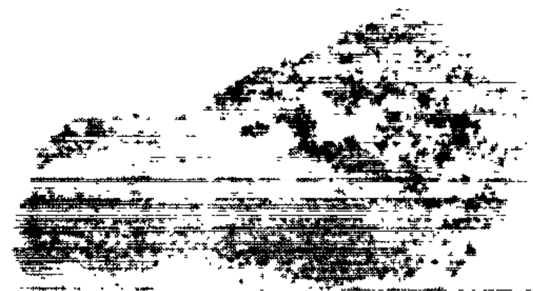


Fig. 2.

Fig. 1. — Histoautoradiographie, après injection de $Na_2\,^{35}SO_4$, d'une coupe d'hypophyse de *Carassius auratus* après lavage à l'eau distillée à 60° pendant 5 mn.

Fig. 2. — Histoautoradiographie d'une coupe du même cas que la figure 1, après oxydation à l'acide permanganate-sulfurique et lavage à l'eau distillée à 60° pendant 5 mn.
Noter, au niveau des zones cellulaires A. F. G. +, la diminution de l'intensité de la radioactivité.

radioactivité et de la coloration des zones cellulaires A. F. G. + et B. A. + correspondantes.

Les lames du groupe 2 ayant séjourné 5 mn dans l'eau distillée à 60° présentent une faible mais nette diminution de l'intensité de la radioactivité sans modification notable de l'intensité de la coloration à l'A. F. G. et au B. A. des cellules correspondantes. Après le lavage à l'eau distillée pendant 5 h, l'affaiblissement de l'intensité de la radioactivité et de la coloration à l'A. F. G. et au B. A. est accentué.

La plupart des lames du groupe 3 ne présentent pas de diminution significative de l'intensité de la radioactivité. Nous n'avons pas noté dans ces cas de diminution appréciable de l'intensité de la coloration des cellules A. F. G. +, B. A. + (*voir* tableau).

	Intensité de la radioactivité des cellules AFG+, BA+.	Colorabilité des cellules par l'A. F. G.	le B. A.
Lames témoins : groupe 1	+ + + +	+ + + +	+ + + +
Lavage à l'eau distillée à 60° : groupes 2 et 3.			
a. Pendant 5 mn :			
1° Lames préalablement oxydées	+ + +	+ + + +	+ + + +
2° Lames non oxydées	+ + + +	+ + + +	+ + + +
b. Pendant 5 h :			
1° Lames oxydées	+	+	+
2° Lames non oxydées	+ + + + (ou + + +)	+ + + + (ou + + +)	+ + + + (ou + + +)
Méthylation : groupes 2 et 3.			
a. Lames oxydées	o	o	o
b. Lames non oxydées	o	+ + + +	+ + + +

2° *Étude de l'action de la méthylation :* Alors que dans chaque cas les lames du groupe 1, témoin, montrent une évidente radioactivité, on observe, au niveau des lames des groupes 2 et 3, une disparition complète de la radioactivité.

Sur les coupes des lames du groupe 2, on constate une perte ou une forte diminution de l'intensité de la coloration des cellules A. F. G. +, B. A. +. Par contre, au niveau des coupes du groupe 3, nous n'avons pas noté de modifications de l'intensité de la coloration de ces cellules.

B. *Après administration de* ^{35}S-*méthionine.* — Quel que soit le traitement auquel ont été soumises les lames, nous n'avons pas noté de diminution significative de la radioactivité qui d'ailleurs se localise essentiellement au-dessus des zones cellulaires dépourvues de matériel A. F. G. + ou B. A. +.

Conclusions. — Nous pouvons conclure de cette étude que la méthylation des coupes d'hypophyses de *Carassius auratus*, précédée ou non de l'oxydation par l'acide permanganate-sulfurique, entraîne la perte totale de la radioactivité due aux groupements $^{35}SO_4^=$ présents dans les cellules A. F. G. + après administration de $Na_2{}^{35}SO_4$. Cette perte n'est que partielle après lavage à l'eau distillée à 60° des coupes préalablement oxydées par l'acide permanganate-sulfurique.

Par contre, après administration de ^{35}S-méthionine, ni la méthylation, ni le lavage à l'eau distillée n'entraînent de diminution de la radioactivité due au ^{35}S qui, dans ce cas, est de nature protidique.

Il apparaît donc que la méthylation, précédée ou non de l'oxydation par l'acide permanganate-sulfurique, entraîne la désulfatation des coupes d'hypophyses de *Carassius auratus*. De plus, nos observations montrent que la coloration de certaines cellules à l'A. F. G. ou au B. A. n'est pas en rapport avec la présence de groupements $SO_4^=$ dans ces cellules.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle G. Gerlinger.

(2) M. DEMINATTI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1510.

(3) M. DEMINATTI, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).

(4) S. SPICER, R. L. SWARM et H. J. BURTNER, *Lab. Invest.*, 10, 1961, p. 256.

(5) *in* L. LISON, *Histochimie et cytochimie animale*, Gauthier-Villars, Paris, 1960, 842 pages.

(6) M. HERLANT, *Ann. Histoch.*, 3, 1958, p. 67.

(*Institut d'Histologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg,*
Département des Applications biologiques
du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg
et *Institut d'Histologie de la Faculté de Médecine de Lille.*)

BIOSPÉOLOGIE. — *Note sur la périodicité saisonnière d'activité d'une population de Coléoptères troglobies* (Aphænops *et* Hydraphænops). Note (*) de M. **Michel Cabidoche**, transmise par M. Albert Vandel.

Mise en évidence d'une périodicité saisonnière d'activité dans une population de Coléoptères troglobies terrestres (*Aphænops* et *Hydraphænops*) par observations périodiques et systématiques dans le milieu naturel, conduisant à admettre l'influence primordiale des variations d'hygrométrie de la cavité sur le cycle et le comportement de ces insectes. Constatation de l'influence des apports de nourriture sur la population d'une cavité. Observations sur l'accouplement des *Aphænops* et la présence de femelles ovigères conduisant à admettre l'existence d'une périodicité sexuelle chez ces insectes.

Les observations effectuées portent sur trois espèces de Coléoptères troglobies de la sous-famille des *Trechinæ*, *Aphænops loubensi* Jeannel, *Aphænops cabidochei* Coiffait, *Hydraphænops vasconicus* s. s. p. *delicatulus* Coiffait, habitant les cavités du massif de la Pierre-Saint-Martin, à Sainte-Engrâce (Basses-Pyrénées). Les parties profondes du gouffre de la Pierre-Saint-Martin, accessibles depuis le percement d'un tunnel par l'Électricité de France, nous ont permis des observations mensuelles poursuivies pendant deux années complètes, dans le milieu naturel où vivent ces insectes.

Des observations périodiques, sous forme de comptages statistiques, ont été effectuées dans plusieurs stations de la Salle de La Verna. Plusieurs appâts ont été disposés dans chaque station. Les prélèvements d'insectes ont été effectués chaque fois de façon identique, dans un rayon de 1 m autour des appâts. Nos recherches, portant actuellement sur près de 1500 exemplaires des trois espèces, ont permis d'établir les graphiques ci-dessous, concernant l'ensemble de la population.

Les variations observées sont homothétiques pour les trois espèces citées. Deux périodes d'activité sont apparentes, l'une en été, l'autre en hiver, séparées par deux périodes d'inactivité. Ainsi, le cycle saisonnier des *Aphænops*, soupçonné par R. Jeannel ([1]), se trouve entièrement confirmé par les présentes observations. Les variations météorologiques de la cavité et principalement les variations d'hygrométrie (par effet de sursaturation mécanique dû aux cascades) semblent influer, d'une part sur le cycle saisonnier constaté, d'autre part sur le comportement des insectes : actifs et courant rapidement lors des périodes d'étiages, immobiles et cachés sous les pierres disposées autour des appâts lors des périodes de crue. L'enregistrement des variations de débit des cascades met en lumière la corrélation primordiale existant entre le régime de la rivière et la périodicité d'activité des *Aphænops*. La température de l'air ne paraît pas influencer le comportement des *Aphænops*, sans doute à cause des faibles écarts enregistrés (2°C).

Les apports de nourriture constitués par les appâts ont sur la population une influence évidente : la population observée la seconde année représente près du double de celle observée la première année. Cette augmentation de population se traduit par le nombre plus élevé d'insectes observés aux abords des appâts pendant les périodes d'inactivité.

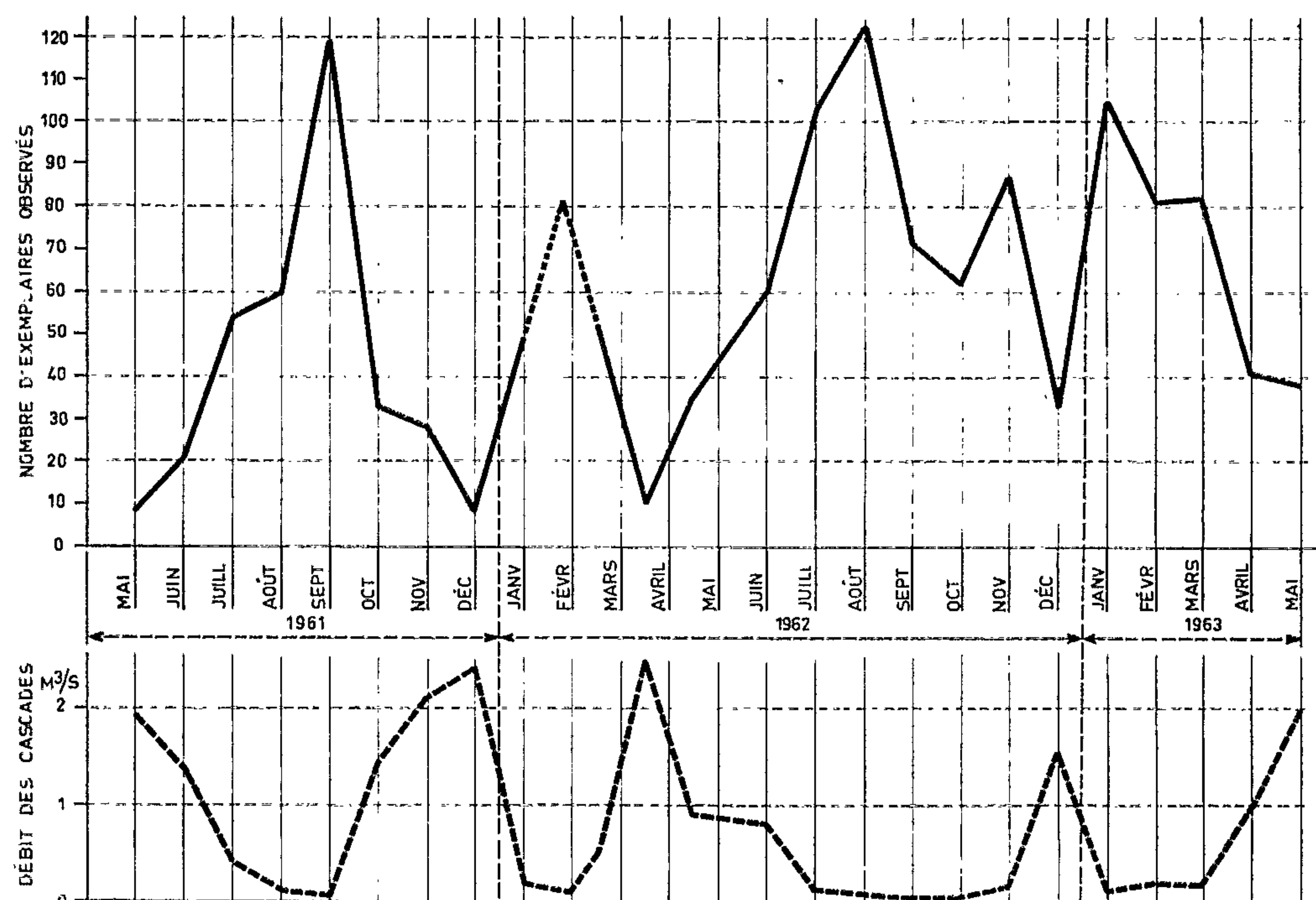


Fig. 1. — Variations saisonnières d'activité des *Aphænops* et graphique des variations de débit des cascades.

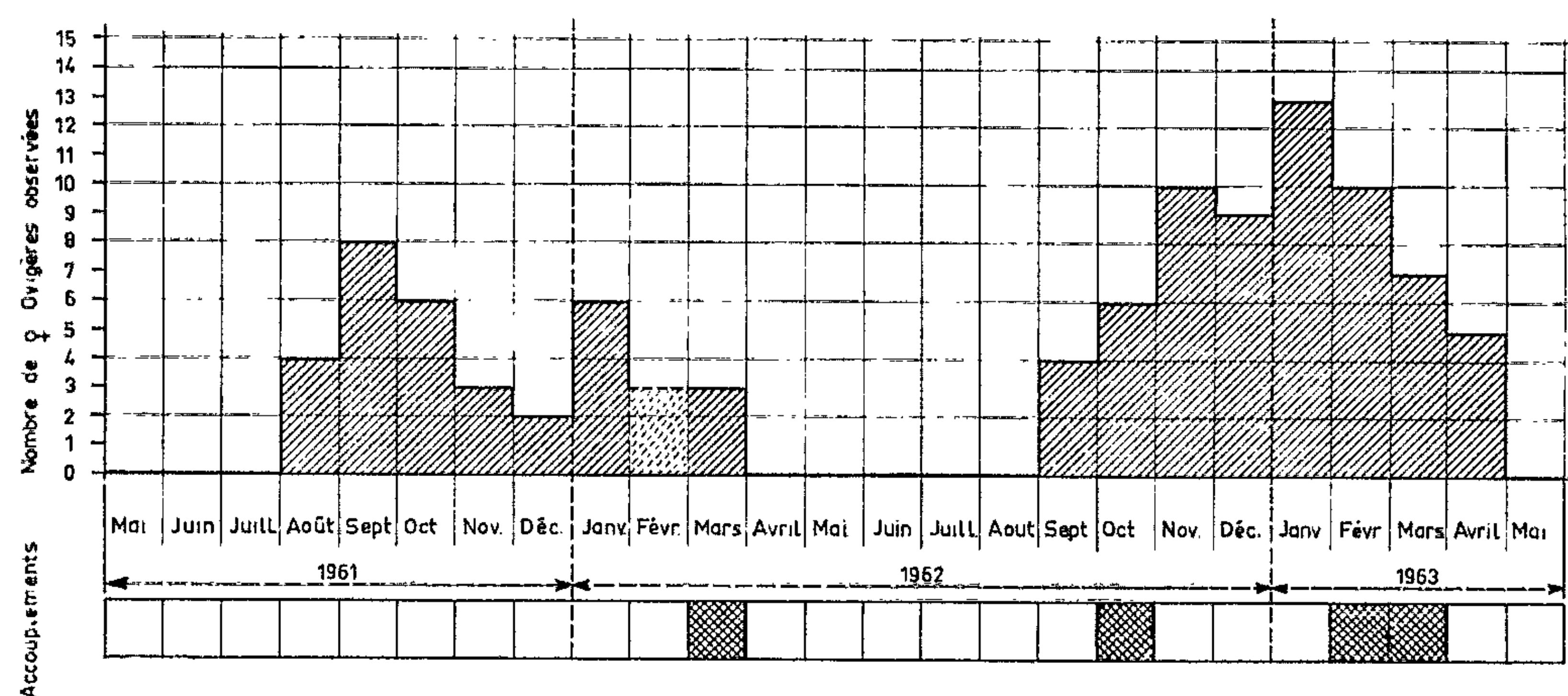


Fig. 2. — Présence de ♀ ovigères et accouplements.

Cinq couples d'*Aphænops loubensi* ont pu être observés *in copula*, en mars 1962, octobre 1962, février et mars 1963, à la fin des périodes d'activité intense. L'accouplement est normal, en position dorsale, le mâle

enserrant la base de la tête de la femelle entre ses mandibules, le couple déambulant lentement. La copulation a pu être observée pendant plus de 1 h, en octobre 1962, ces insectes ayant disparu dans une fissure sans que la copulation soit pour autant terminée.

Nous avons pu observer la présence de femelles ovigères pendant deux périodes, l'une s'étendant d'août 1961 à mars 1962, l'autre de septembre 1962 à avril 1963. Les périodes de reproduction semblent donc coïncider avec la fin des périodes d'activité.

Les observations rapportées dans cette Note établissent que, pour les trois espèces observées, et pour la cavité étudiée, les formes troglobies les plus spécialisées que nous connaissions présentent : 1° un double cycle d'activité annuel; 2° un cycle de reproduction annuel.

Nous poursuivons, dans la même voie, des recherches portant sur d'autres espèces d'*Aphænops* et dans des cavités dont les conditions écologiques sont différentes de celles du gouffre de la Pierre-Saint-Martin.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) R. JEANNEL, *Les fossiles vivants des cavernes*, Gallimard, 1943.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

BIOPHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de la modification réversible de structure de la* β*-lactoglobuline entre* pH 6 *et* 9. Note (*) de M. **Dominique Pantaloni**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une région hydrophobe de la molécule de β-lactoglobuline un groupe tyrosyle semble impliqué avec le groupe carboxylique anormal dans le changement de conformation que subit chacune des deux sous-unités de la molécule au voisinage de pH 7,7.

Le changement réversible de structure que subit la molécule de β-lactoglobuline en solution au voisinage de pH 7,7 a attiré l'attention de nombreux chercheurs qui ont mis en œuvre les techniques les plus variées : titrage électrométrique ([1]), polarimétrie ([2]), spectropolarimétrie ([3]), diffusion de la lumière ([4]), ultracentrifugation analytique ([5]), spectrophotométrie infrarouge ([6]), etc. Ces différentes techniques ont permis de savoir que la molécule de β-lactoglobuline, qui est en fait un dimère, se dissocie en deux sous-unités de même poids moléculaire entre pH 6 et 9 et subit un changement réversible de conformation qui s'accompagne du démasquage de deux carboxyles, à pK anormalement élevé.

L'objet de cette Note est de montrer que, par spectrophotométrie « différentielle » ultraviolette en fonction de pH, nous obtenons des résultats

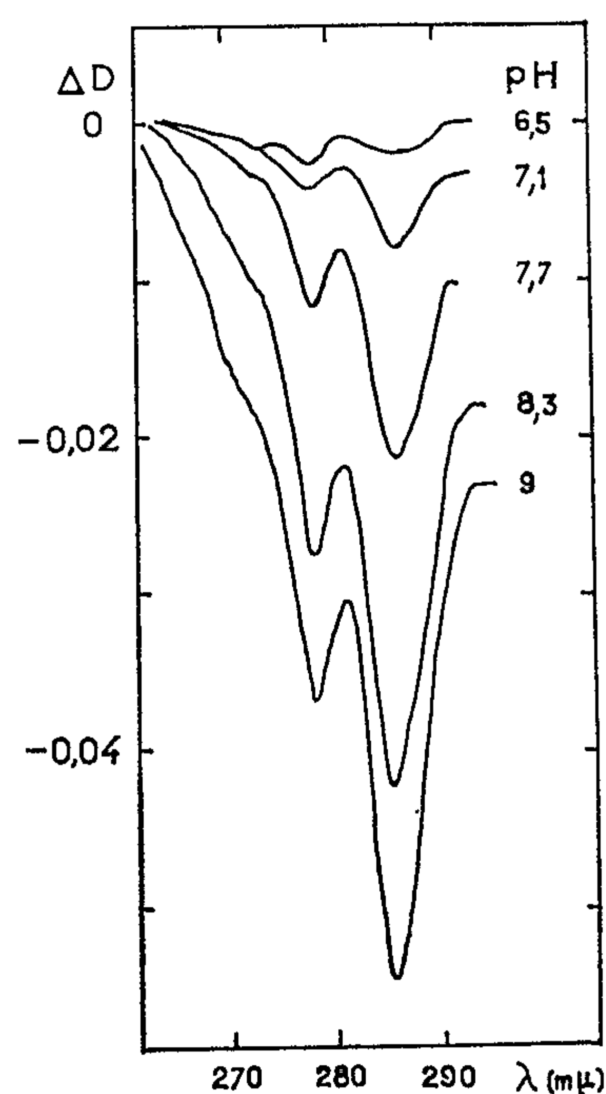


Fig. 1. — Spectre de différences d'absorption de solutions de β-lactoglobuline A. (2 mg/ml à 20°C) au pH indiqué, référence à pH 6.

qui corroborent ceux que nous avions obtenus par spectropolarimétrie et montrent de plus qu'un groupe tyrosyle est impliqué dans le changement de structure de la protéine monomère.

L'appareil que nous employons est un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau à hautes performances (Cary 15). Les spectres sont obtenus à partir de solutions aqueuses de β-lactoglobuline A à des concentrations d'environ 0,2 % en présence de NaCl 0,1 M, à 20° dans des cuves de quartz de 1 ± 0,01 cm d'épaisseur. La valeur désirée du pH est obtenue en ajoutant de la soude. Nous enregistrons, sur l'échelle de densité optique de 0 à 0,1, les différences d'absorption entre le spectre d'une solution de β-lactoglobuline à pH 6, pris comme référence, et les spectres de solutions ayant un pH compris entre 6 et 9.

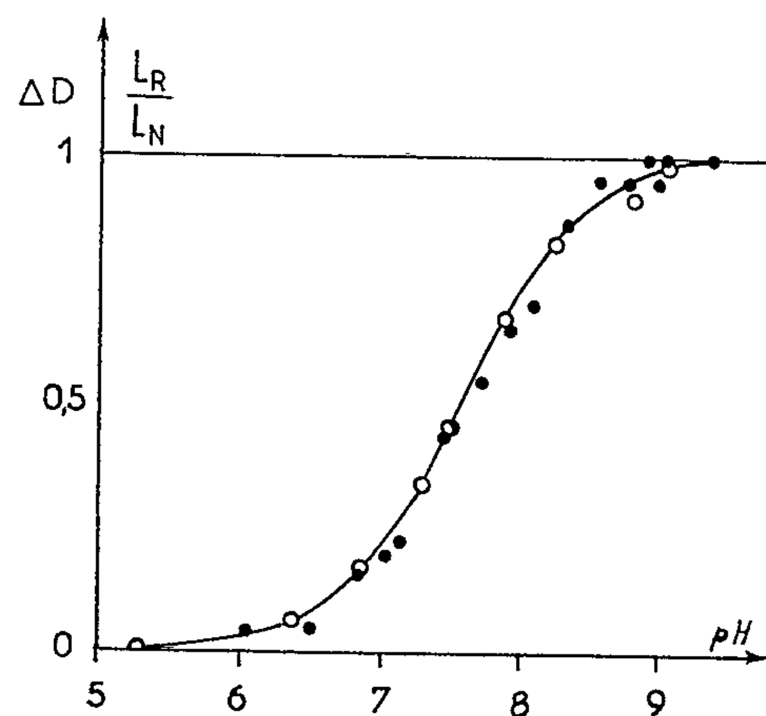


Fig. 2.

—●—●— Variation de ($\Delta D_{236} - \Delta D_{283}$) en unités arbitraires.
—○—○— Variation de $(l_R)/(l_N)$ obtenue par spectropolarimétrie ([3]).

Ces spectres « différentiels » (*fig.* 1) présentent deux maximums (en valeur absolue) pour les longueurs d'onde 286 et 278 mμ séparés par un minimum à 283 mμ. La différence ΔD de densité optique entre le maximum à 286 mμ et le minimum 283 mμ peut être mesurée avec une erreur absolue de l'ordre de 0,001 de densité optique. Sur la figure 2, la variation de ΔD en fonction du pH est portée en unité arbitraire de 0 à 1; sur le même graphique, nous avons représenté la variation du rapport $(l_R)/(l_N)$ ([7]), obtenue par spectropolarimétrie ultraviolette.

On constate que l'ensemble des points expérimentaux se placent sur une même sigmoïde, dont l'équation est de la forme

$$y = \frac{\frac{K}{(H^+)}}{1 + \frac{K}{(H^+)}},$$

où pK = − log K est voisin de 7,75.

Après dénaturation alcaline, la protéine ne subit plus la variation de structure en fonction du pH, les carboxyles sont irréversiblement démasqués et nous n'observons plus la variation d'absorption. L'ensemble de ces faits prouve que la modification du spectre en fonction du pH est étroitement associée au changement de structure, l'influence du pH sur ce changement de structure résulte de l'ionisation d'un carboxyle anormal, comme Tanford et coll. l'ont montré ([2]).

Parmi les groupes responsables de l'absorption de la β-lactoglobuline, la tyrosine en solution aqueuse donne un spectre différentiel semblable à celui de la figure 1 quand on prend comme référence une solution de tyrosine dans un mélange eau-alcool ([8]). Cette observation nous amène à penser que les spectres différentiels (*fig.* 1) obtenus à partir de solutions aqueuses de β-lactoglobuline pourraient être attribués à une variation de spectre d'absorption d'au moins un résidu tyrosine par monomère. Puisque cette variation d'absorption est concomitante d'une variation de structure, on peut penser que ce groupe tyrosyle est probablement enfoui à l'intérieur de la structure de la protéine dans une région hydrophobe de basse constante diélectrique et viendrait pour des pH supérieurs à 6, au contact du solvant libre à la faveur du réarrangement de la structure protéique.

Notons que Tanford a pu donner la même interprétation ([2]) pour expliquer l'ionisation à un pH élevé du carboxyle anormal associé au changement de conformation de la β-lactoglobuline.

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) C. TANFORD, L. G. BUNVILLE et Y. NOZAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4032.

([2]) C. TANFORD et V. G. TAGGART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1634.

([3]) D. PANTALONI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2459.

([4]) C. GEORGES et S. GUINAND, *Congrès international de Stockholm*, 1961.

([5]) C. GEORGES et S. GUINAND, *Biochem. Biophys. Acta*, 59, 1962, p. 737.

([6]) H. SUSI, T. ZELL et S. N. TIMASHEFF, *Arch. Biochem. Biophys.*, 85, 1959, p. 451.

([7]) Pour rapprocher nos symboles de ceux employés par Tanford, nous appellerons (l_R) et (l_N) les concentrations molaires des formes natives et réversiblement transformées des sous-unités de β-lactoglobuline.

([8]) J. FOSS, *Biochem. Biophys. Acta.*, 47, 1961, p. 569.

(*Laboratoire de Biologie physicochimique, Faculté des Sciences de Paris,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la purification et des propriétés de la glucose-6-phosphate déshydrogénase* (G_6PD) [1] *extraite de* Bacillus subtilis. Note [*] de Mme MONIQUE MARQUET, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La G_6PD déshydrogénase de *B. subtilis* a été purifiée et cristallisée. L'activité spécifique est égale à 120. Le poids moléculaire est d'environ 80 000 et l'activité spécifique moléculaire de 4 560. L'activité est maximale à pH 9, à 36°, et en présence de manganèse. Les constantes de dissociation vis-à-vis du substrat et de la coenzyme sont de 6.10^{-5} M et de $0,6.10^{-5}$ M. Le substrat protège l'enzyme au cours de la dénaturation thermique.

L'enzyme est purifiée à partir d'extraits obtenus par broyage sonique de bactéries cultivées en présence de glycérol et d'ammonium, dans les conditions les plus favorables à l'extraction de la glucose-6 phosphate déshydrogénase [3]. Le tableau I résume le processus adapté et les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Fractions.	Stades de purification.	Activité G_6PD.	Protéines (mg).	A. spécifique.	Rdt (%).	Purification.
E_0...	*Non purifiée*	6 000	30 100	0,200	–	–
E_1...	Après *élimination* des acides nucléiques	5 000	14 000	0,36	85	1,8
E_2...	0,50 à 0,68 % de saturation en Am_2SO_4	3 600	2 750	1,3	60	6,5
E_{3a}...	Surnageant d'adsorption sur *gel* PO_4 à pH 6,2	2 800	1 120	2,5	47	12,5
E_{3b}...	*Éluat d'adsorption* sur gel PO_4 à pH 5,5	1 800	360	5	30	26
E_4...	0,54 à 0,58 % de saturation en Am_2SO_4	1 300	86	15	22	75
E_5...	*Après colonne* hydroxylapatite	760	27	28	12,5	140
E_6...	0,50 à 0,54 % de saturation en Am_2SO_4	624	18	36	10,5	180
E_7...	*Après colonne* DEAE cellulose	200	2,4	82	3	410
E_8...	Précipitation Am_2SO_4 57-61 %	70	0,58	120	1	600

L'activité G_6PD est mesurée dans les conditions standard [4].
L'activité spécifique est rapportée au milligramme de protéine.

Au dernier stade de la purification (fraction E_8), nous observons la formation de cristaux en forme de plaquettes quadrangulaires. Après un deuxième fractionnement au sulfate d'ammonium, nous obtenons une préparation ayant la même activité spécifique (AS = 120) et cristallisant dans le même système. Nous n'avons pu soumettre ce matériel à l'ultracentrifugation analytique Spinco en raison de sa trop faible concentration en protéines.

L'ultracentrifugation d'une préparation au stade E_7 (AS = 70) donne un pic principal correspondant à l'activité enzymatique et qui contient 61 % de la préparation. Ceci nous conduit à une activité spécifique de 120 dans le pic et nous permet donc de considérer le produit E_8 comme la protéine enzyme pure. La purification est égale à 600 et le rendement est de 1 %. La constante de sédimentation obtenue ($s = 6,2$) conduit à un poids moléculaire de l'ordre de 80 000, d'où une activité moléculaire spécifique de l'enzyme de 4 560 moles de substrat oxydé, par mole d'enzyme et par minute à 22°.

L'addition de TPN ([2]) au cours de la purification ne protège pas l'enzyme et ne facilite pas la cristallisation contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'enzyme de levure où la cristallisation se fait en quatre stades

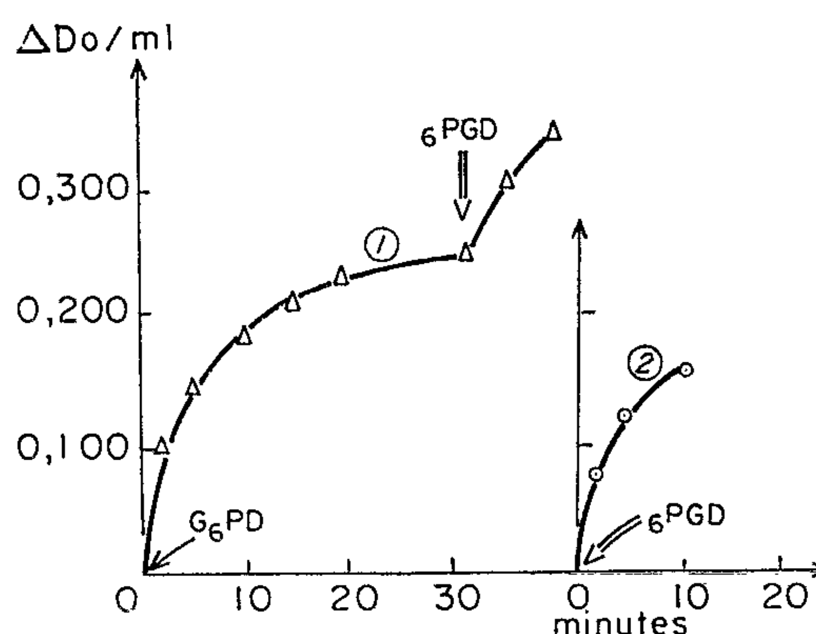


Fig. 1. — Mise en évidence de 6-phosphogluconate.

En abscisse : le temps.

En ordonnée : la réduction du TPN mesurée par la variation de densité optique par millilitre dans les conditions standard.

Courbe 1 : Oxydation du glucose-6-phosphate : après addition de G_6PD et après addition de 6 PGD.

Courbe 2 : Oxydation du 6-phosphogluconate de synthèse.

induits par l'addition de coenzyme ([7]). L'enzyme de *Bacillus subtilis* est TPN spécifique et le DPN ne peut lui être substitué. Le DPN n'est pas un inhibiteur compétitif du TPN non plus qu'aucun des analogues structuraux que nous avons essayés : 3-acétylpyridine DPN, 3-acétylpyridinedeamino DPN, deamino DPN, 3-pyridine aldéhyde DPN, 3-pyridinealdéhydedeamino DPN.

Le premier produit de la réaction est la 6-phosphogluconolactone que nous avons caractérisé par la formation d'acide hydroxamique, en présence d'hydroxylamine. La 6-phosphogluconolactone est hydrolysée en 6-phosphogluconate par une lactonase ([5]). La 6-phosphogluconate ainsi formée peut être caractérisée par son oxydation par une préparation purifiée de 6-phosphogluconate déshydrogénase ([3]), en présence de TPN, à la même vitesse que la 6-phosphogluconate de synthèse (*fig.* 1).

Les constantes d'affinité par le substrat et le coenzyme ont été déterminées dans les conditions standard :

$$K_{G-6-P} = 6.10^{-5} M \quad \text{et} \quad K_{TPN} = 0,6 \text{ à } 0,7.10^{-5} M.$$

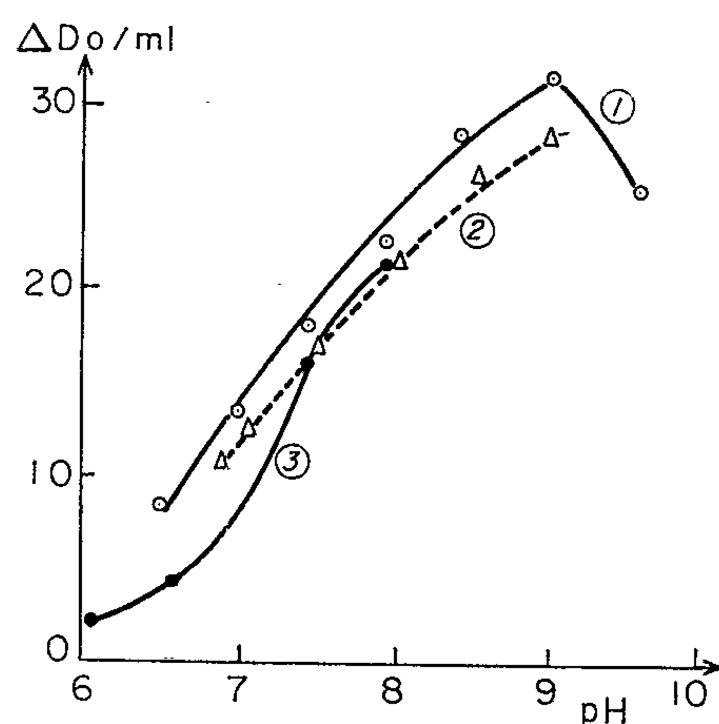


Fig. 2. — Influence de la nature du tampon sur l'activité G_6PD.

En abscisse : le pH.
En ordonnée : l'activité G_6PD mesurée par la réduction du TPN dans les conditions standard.
Courbe 1 : Tampon véronal sodé.
Courbe 2 : Tampon tris.
Courbe 3 : Tampon phosphate.

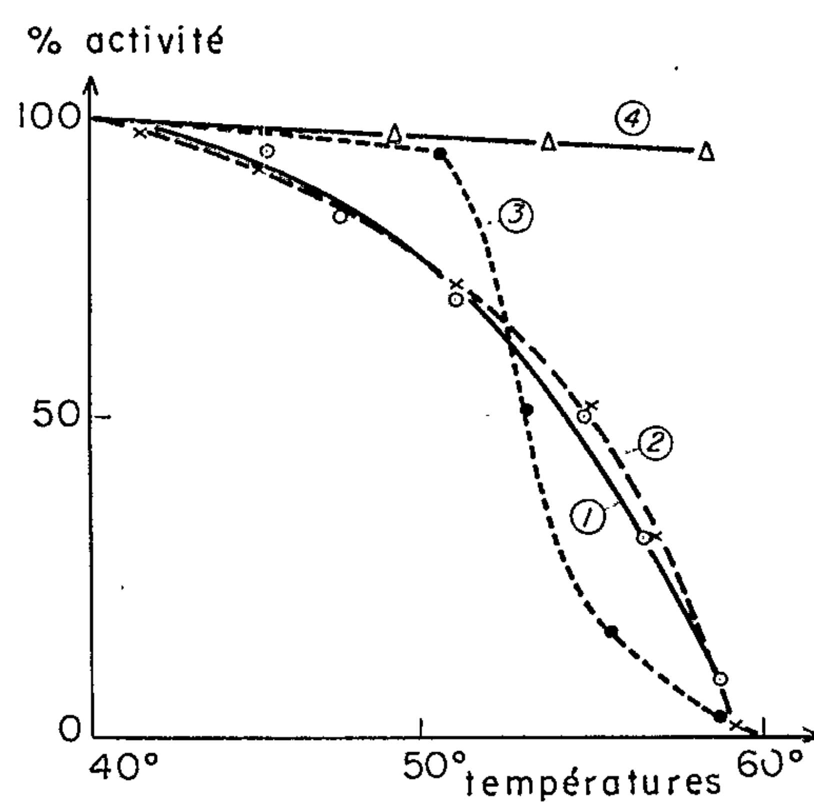


Fig. 3. — Inactivation thermique de G_6PD (*voir* texte).

En abscisse : les températures d'incubation.
En ordonnée : le pourcentage d'activité G_6PD restante mesurée dans les conditions standard.
Courbe 1 : Enzyme seule.
Courbe 2 : Enzyme + $G_6P.10^{-3}$ M.
Courbe 3 : Enzyme + $Mn^{++}.10^{-3}$ M.
Courbe 4 : Enzyme + TPN 5.10^{-5} M.

Nous avons antérieurement montré ([4]), que l'enzyme est activée par certains cations divalents Mg^{++}, Ca^{++}, Mn^{++} et que le pH optimal est 9. Pour un même pH la vitesse maximale est plus grande en solution « Véronal » qu'en solution Tris ou phosphate (*fig.* 2); cet effet a déjà été observé dans le cas de la G_6PD d'insecte ([6]).

La dénaturation thermique a été suivie, d'une part, en fonction du temps à 50 et 55° : le logarithme de l'activité résiduelle donne une droite à une seule pente avec un temps de demi-désactivation de 80 mn à 50° et 13 mn à 55°. Nous avons, d'autre part, suivi la dénaturation produite en 10 mn à diverses températures variant de 40 à 70° et nous avons mesuré l'activité résiduelle dans les conditions standard de dosage. La figure 3 montre que l'addition de coenzyme ne protège pas la G_6PD contre la dénaturation thermique. Le manganèse à la concentration 10^{-3} M protège l'activité jusqu'à 50° sans modifier la température où se fait la dénaturation complète. Par contre, le substrat a un effet protecteur extrêmement marqué. Après 10 mn à 60°, l'enzyme a conservé pratiquement toute son activité.

G_6PD présente une activité maximale à 36°. Au-dessous de cette température, le Q_{10} est de 1,44. Ceci nous conduit à une énergie d'activation du complexe enzyme substrat de 6 600 cal/mole. G_6PD agit sur le galactose-6 phosphate (dont la pureté a été vérifiée par analyse chromatographique). Nous avons déterminé la constante d'affinité de l'enzyme le galactose-6 phosphate : $K_s = 8,3.10^{-4}$ M, soit une affinité environ 10 fois plus petite que pour la glucose-6 phosphate.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) Glucose-6 phosphate NADP oxydoréductase.

([2]) Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate = NADP (TPN).

([3]) M. Marquet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 865.

([4]) M. Marquet et R. Dedonder, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1090.

([5]) A. F. Brodie et F. Lipmann, *J. Biol. Chem.*, 212, 1955, p. 677.

([6]) W. Chefurka, *Enzymol.*, 18, 1957, p. 209.

([7]) E. A. Noltmann, C. J. Gubler et S. A. Kuby, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1225.

(*Institut Pasteur.*)

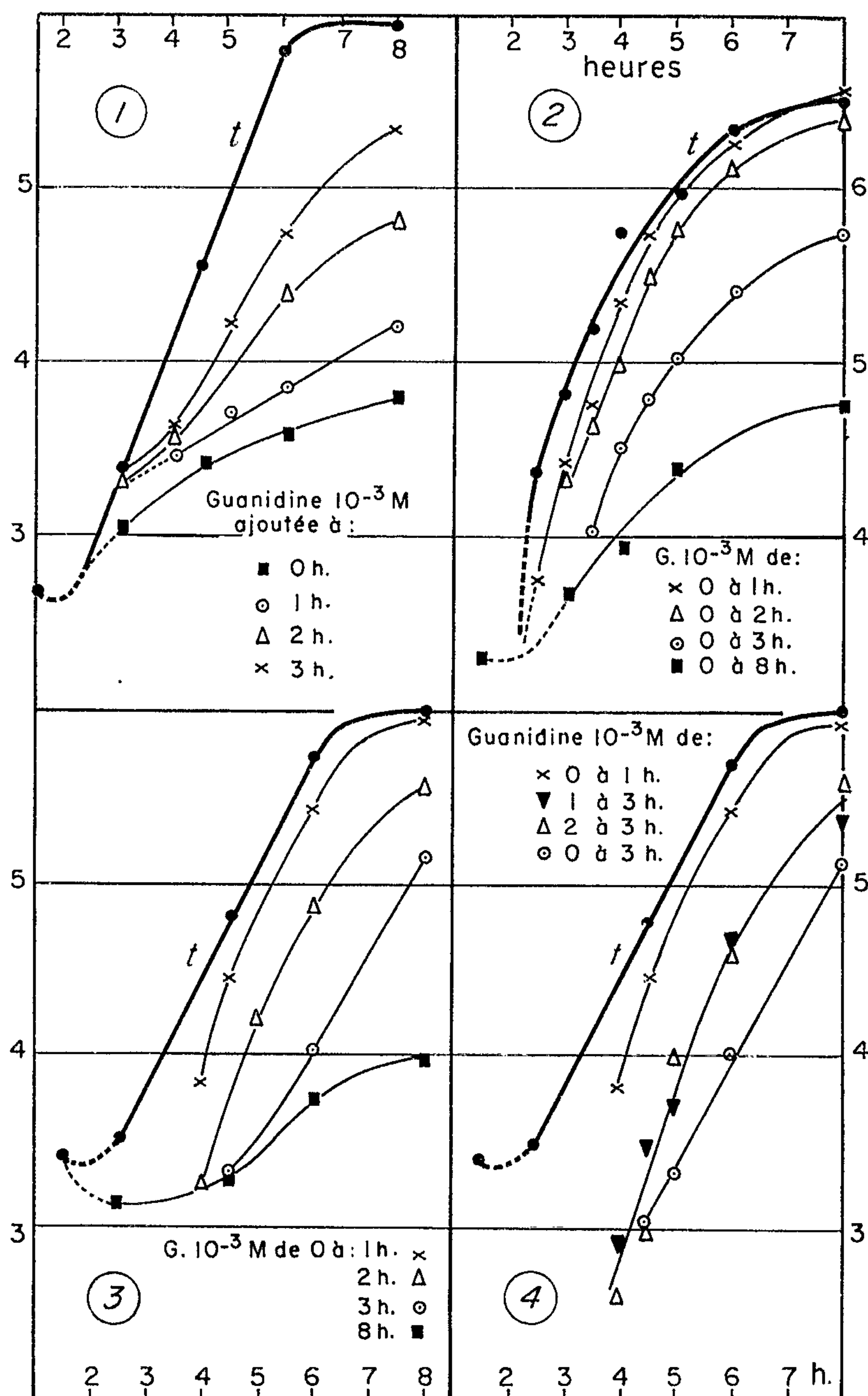
VIROLOGIE. — *L'action de la guanidine sur le développement du poliovirus* [1]. Note (*) de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La guanidine, en tant qu'inhibiteur du développement du poliovirus, possède une efficacité maximale entre la deuxième et la troisième heure après l'infection. Une fois passée la phase critique du cycle, le développement viral peut se poursuivre en présence de guanidine. Cette phase critique correspondrait à un changement structural qui déterminerait l'activité de la RNA-polymérase virale.

A faible concentration (10^{-3} M), la guanidine inhibe le développement du poliovirus type I [2]. Elle empêche la synthèse de la RNA-polymérase [3]. Nous avons tenté de déterminer la phase du cycle durant laquelle la guanidine exerce son action. Crowther et Melnick ont conclu d'expériences effectuées sur le système cellule de rein de singe/poliovirus type I que la guanidine peut agir aussi bien au cours d'une phase tardive du cycle qu'au cours d'une phase très précoce. Dans leurs expériences, la guanidine est, soit ajoutée à temps o et enlevée à temps divers, soit ajoutée à temps divers et le nombre de virions titré 8 h après l'addition ou la soustraction de la guanidine.

Nous avons utilisé le système cellule KB/poliovirus I (souche atténuée de Sabin). Nous avons opéré sur des suspensions cellulaires et suivi la cinétique du développement suivant une technique déjà décrite [4]. La guanidine a été mise en œuvre à 10^{-3} M, concentration qui donne une diminution du rendement de 98 à 99,5 %. Nos résultats sont en accord avec ceux de Holland [3] qui a observé dans les mêmes conditions une inhibition de 98 % de la production de RNA infectieux. En présence de guanidine 10^{-3} M, le développement des mutants résistant à la guanidine n'est pas diminué. L'action de la guanidine sur la souche sensible n'est donc pas, on le savait déjà, le fait d'une perturbation du métabolisme cellulaire.

Si l'on ajoute la guanidine à des moments variables (*fig.* 1), on constate que la vitesse du développement viral est d'autant plus élevée et le rendement d'autant plus important que la guanidine a été introduite plus tardivement. On remarque en particulier que si la guanidine est ajoutée après 3 h, la production de virions se poursuit pendant les 5 h qui suivent. Si l'on ajoute la guanidine à temps o et qu'on la supprime ensuite par centrifugation des cellules infectées, suivie d'une resuspension en milieu neuf (*fig.* 2), on constate : *a.* qu'un contact de o à 1 h retarde le développement d'environ 45 mn et diminue légèrement le rendement; *b.* qu'un contact de 3 h entraîne un retard d'environ 70 mn et une diminution notable du rendement.



En abscisses : heures; en ordonnées : unités formant des plages en coordonnées logarithmiques. *t*, témoin sans guanidine (G). Le temps o correspond au moment où la suspension de cellules infectées est portée à 36°.

Fig. 1. — G ajoutée à temps divers.

Fig. 2. — G ajoutée à temps o et éliminée à temps divers par centrifugation et resuspension en milieu neuf.

Fig. 3 et 4. — Même type d'expérience que celle représentée sur la figure 2. La figure 4 comporte, pour comparaison, trois courbes de la figure 3 et, en plus, une courbe correspondant à la présence de G de 1 à 3 h et de 2 à 3 h.

Dans une autre expérience du même type (*fig.* 3), le contact de 0 à 1 h a entraîné un retard d'environ 1 h du démarrage de la multiplication, le contact de 0 à 3 h, un retard de 2 h 30 mn. Cette variation d'une expérience à l'autre ne surprendra pas ceux qui ont quelque peu étudié la cinétique du développement du poliovirus dans des conditions variées, normales ou anormales, en particulier lorsque agissent des inhibiteurs. Ces irrégularités ne peuvent apparaître que si l'on compare des courbes de développement. En règle générale, elles ne sont pas signalées, probablement parce qu'elles posent des problèmes dont la solution échappe. Elles ont à notre avis une signification importante car elles pourraient être l'expression d'interactions cellule/virus sur la cinétique du développement viral. Au cours de la même expérience (*fig.* 4), les cellules sont restées au contact de la guanidine de 1 à 3 h et de 2 à 3 h. Le retard du développement a été de 3 h dans l'un comme dans l'autre cas. Il apparaît ainsi que la présence de la guanidine entre la deuxième et la troisième heure a un effet beaucoup plus marqué que sa présence de 0 à 1 h. Tout se passe comme si, dans certains cas, il y avait destruction de quelque élément viral et que cet élément dût être synthétisé à nouveau après élimination de la guanidine. Nous reviendrons sur cette interprétation. Quoi qu'il en soit, la période comprise entre 2 et 3 h après l'infection correspond à la phase du cycle la plus sensible à la guanidine. On a vu que l'addition de guanidine après 3 h permet un développement viral notable qui peut se poursuivre pendant 5 h. L'activité de la RNA-polymérase du poliovirus est insensible à la guanidine 10^{-3} M qui n'affecte, chez les souches virales sensibles, que la synthèse de l'enzyme [5]. Nos expériences sont en accord avec ces données. Une fois formée en l'absence de guanidine, la RNA-polymérase peut, en présence de guanidine, assurer *in vivo* la formation de virions, c'est-à-dire la multiplication du RNA viral, multiplication accompagnée d'une synthèse concomitante des protéines.

L'examen des faits relatifs à l'événement critique thermosensible, aux effets de l'eau lourde et de l'urée nous a conduits [6] à proposer une image d'ensemble du cycle du poliovirus. Elle tient compte des données génétiques, en particulier de ce que les mutations qui diminuent la thermorésistance du développement viral augmentent sa psychrosensibilité et *vice versa*. Cette image est la suivante. La chaîne polypeptidique, la structure primaire de la RNA-polymérase virale est synthétisée au cours de la phase latente. A un moment donné a lieu l'événement critique qui marque la fin de la période latente primaire et conditionne le déroulement de la phase secondaire. Cet événement bref — il dure quelques minutes — serait la transition entre une protéine inactive et une protéine enzymatiquement active, probablement une polymérisation. La RNA-polymérase virale serait ainsi un polymère.

Selon cette hypothèse, les températures supra-optimales ainsi que la guanidine inhiberaient la polymérisation du monomère, c'est-à-dire la

morphogenèse de l'enzyme. On sait que les monomères de la phosphatase alcaline sont plus sensibles aux enzymes protéolytiques que le dimère (7). Si le monomère hypothétique de la RNA-polymérase est, dans certaines conditions, détruit, on s'explique les irrégularités du développement viral et, en particulier, celles observées en présence d'inhibiteurs.

L'ensemble des données concernant le cycle du poliovirus aboutit ainsi à l'image suivante : durant la phase latente, le gène de structure correspondant à la RNA-polymérase virale fonctionne et donne naissance à une protéine enzymatiquement inactive et labile. La phase critique du cycle, sensible à la guanidine et aux températures supra-optimales, correspondrait à un changement structural de la protéine déterminant l'activité enzymatique.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) D. Crowther et J. L. Melnick, *Virology*, 15, 1961, p. 65-74.

(3) J. J. Holland, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 23-28.

(4) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 469-477.

(5) D. Baltimore, H. J. Eggers, R. M. Franklin et I. Tamm, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1963 (sous presse).

(6) A. Lwoff, *Cold Spring. Harb. Symp. Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 159-174.

(7) M. J. Schlesinger et C. Levinthal, *J. Mol. Biol.*, 1963 (sous presse).

(*Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur de Paris.*)

IMMUNOLOGIE. — *Identification individuelle des cellules productrices d'anticorps par une réaction hémolytique locale.* Note (*) de M. **Joseph Ingraham**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des cellules de ganglions lymphatiques qui libèrent, et probablement synthétisent, des anticorps hémolytiques ont été identifiées macroscopiquement par une réaction hémolytique locale dans un milieu gélifié. La proportion des cellules actives a été déterminée et un certain nombre de ces cellules ont été observées individuellement au microscope à contraste de phase sous un fort grossissement, pendant et après la période de libération des anticorps. Une estimation de la quantité d'anticorps formée a été faite.

J'ai constaté que, si des suspensions de cellules de ganglions lymphatiques de lapins anti-érythrocytes de moutons (E. M.) sont incubées avec ces érythrocytes, et du complément, dans une couche mince de gel, sous une lame couvre-objet de microscope, on constate l'apparition de « plages » locales d'hémolyse autour des cellules après 15 à 20 mn d'incubation à 37°. Cette observation est à la base de la méthode suivante qui permet d'identifier les cellules libérant (et probablement synthétisant) des anticorps, d'observer individuellement quelques-unes des cellules productrices en microscopie à contraste de phase durant la période de synthèse d'anticorps et peut-être d'estimer la quantité d'anticorps libérée par cellule.

Des lapins ont été immunisés par injection de 0,2 ml d'un culot globulaire d'E. M. dans la pelote plantaire du pied gauche, tous les 2 jours pendant 10 jours. Trois semaines, au moins, après la dernière injection, ils ont reçu une seule injection semblable et ont été sacrifiés par exsanguination carotidienne 3 jours après ce rappel. Les ganglions poplités ont été prélevés, puis recueillis dans le milieu de culture de Eagle (1066) et broyés afin d'obtenir une suspension de cellules. Le milieu de culture 1066 est enrichi avec 30 % de sérum de lapin normal.

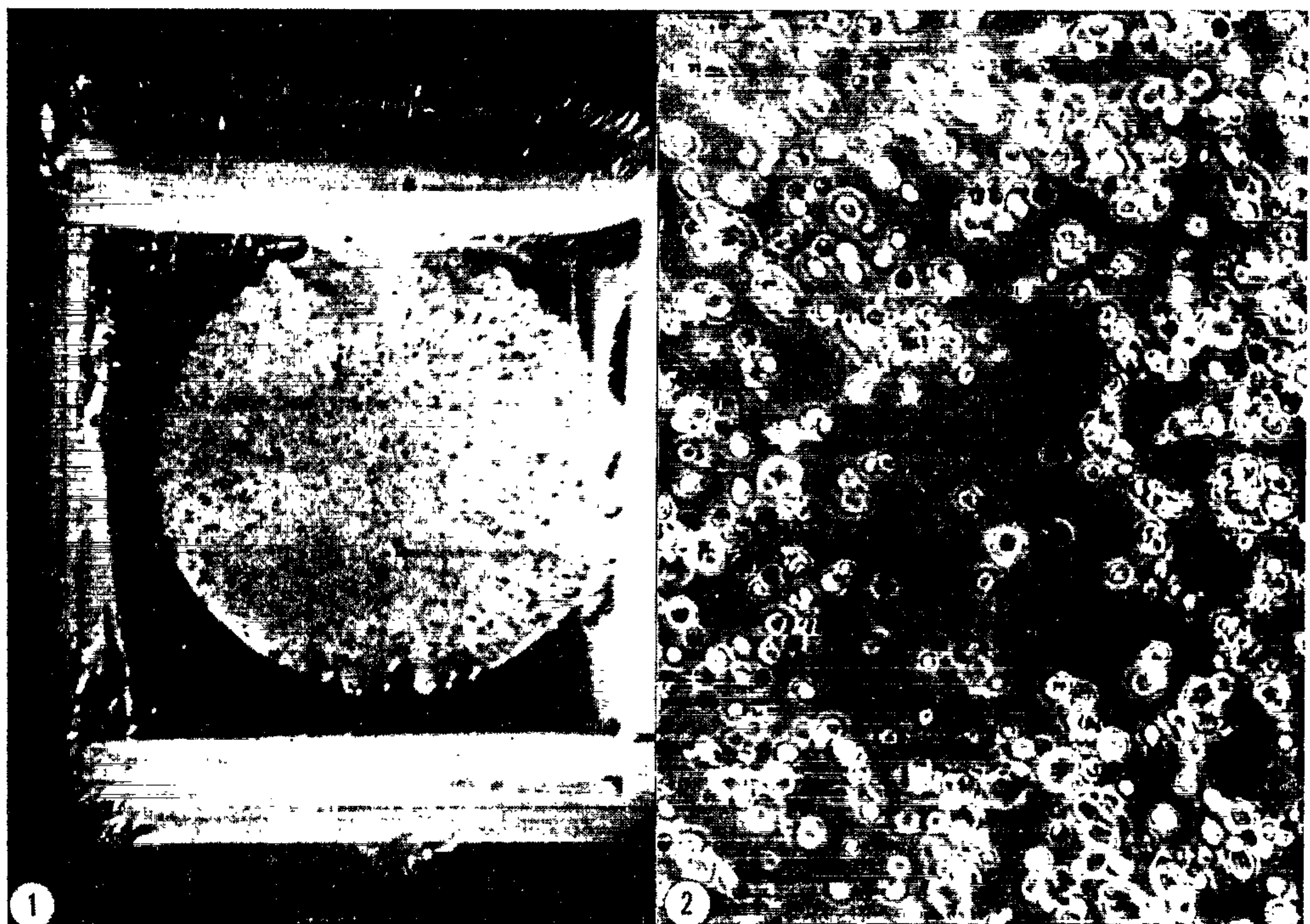
Des fractions aliquotes de la suspension cellulaire furent centrifugées et remises en suspension dans 0,2 ml d'un mélange à parties égales de liquide amniotique et de sérum de lapin normal, épuisé de ses anticorps naturels anti-E. M. par contact préalable avec E. M.

Un milieu de culture solidifié a été préparé, en homogénéisant, avec le mélangeur « Virtis », 0,6 g de carboxy-méthoxy-cellulose avec 24 ml de milieu 1066 (5 mn au plot 90).

Deux milligrammes de streptomycine et 4 000 unités de pénicilline furent ajoutés dans 0,5 ml de NaCl à 0,85 % (SP), le mélange homogénéisé pendant 10 s supplémentaires. Le pH fut ajusté à 7,4 par mise en atmosphère contenant du CO_2. A 10 g de ce milieu furent mélangées 1,4 ml d'une suspension d'E. M. lavés, à 50 % dans SP tamponné à pH 7,2 avec du phosphate de sodium 0,005 M et contenant 0,5 % de glucose et 0,2 % d'albumine du sérum de bœuf.

L'ensemble fut homogénéisé par un simple aller et retour d'un piston de téflon dans un homogénéiseur en verre à paroi lisse.

Au moment de l'expérience, 0,1 ml de complément de cobaye, épuisé par E. M., fut mélangé à un aliquot de 0,8 g de ce milieu, puis 0,2 ml des cellules immunisées mises en suspension et les tubes les contenant centrifugés, 1 mn, à faible vitesse (500 t/mn) pour éliminer les bulles. Cette centrifugation n'entrainaît aucune sédimentation visible des cellules dans le milieu gélifié. Des prélèvements de 0,1 ml de suspension furent effectués avec des pipettes graduées et des quantités aliquotes de 0,03 ml étalées



sur des lames porte-objet de microscope lutées à la vaseline. Les milieux de culture sont étalés entre des cales étroites de papier gommé qui supportent la lamelle couvre-objet. Ceci permet d'obtenir une couche mince d'épaisseur constante et définie (*fig.* 1).

Pour l'observation à l'objectif à contraste de phase à immersion (G × 100) les cales de papier n'étaient pas utilisées, des lamelles couvre-objet minces employées avec de 0,005 à 0,01 ml de suspension.

Les lames furent incubées à 37°C et des aires de lyse discrètes devinrent visibles après 15 à 20 mn; après 1 à 2 h ces plages avaient atteint la moitié, ou plus, du diamètre maximal atteint au bout de 18 h.

La figure 1 montre l'aspect général d'une préparation au faible grossissement. Elle a été prise après deux jours de séjour de la préparation à la température du laboratoire après une incubation de 16 h à 37°C. La

figure 2 a été prise au microscope en contraste de phase, 23 mn après le début d'une incubation des cellules d'un lapin sacrifié 2 h 30 mn plus tôt. On distingue, au centre de cette préparation, une cellule de ganglion lymphatique entourée d'un certain nombre de « fantômes » de globules rouges, c'est-à-dire de E. M. lysés. Au-delà de cette zone de lyse, on retrouve des érythrocytes normaux. En utilisant une dilution convenable de la suspension cellulaire la plupart des zones de lyse contenait seulement une seule cellule, suffisamment proche du centre pour qu'on puisse lui assigner la responsabilité de la lyse. Cette cellule était, en général, plus grande que toute autre cellule se trouvant dans la région. Il a été possible, dans certaines expériences, d'observer au microscope le comportement des cellules productrices, sur une platine chauffante, pendant toute la période de développement des zones d'hémolyse.

TABLEAU I.

Détermination de la proportion de cellules productrices d'anticorps dans différentes expériences.

	Nombre de lames examinées (*).	Concentration de la suspension étalée (leucocytes/ml × 10^6) (**).	Nombre total de cellules productrices.	% de cellules productrices.	Temps écoulé depuis l'autopsie (h).
I.	2	63	616	0,016	2
	4	16	234	0,012	7
II.	1	25	95	0,013	6
III.	5	73	1 289	0,012	2
	4	73	1 073	0,012	2
	5	36	384	0,007	10
IV.	4	100	1 616	0,014	4-8
	6	50	1 176	0,013	
	10	25	1 034	0,014	
	10	12,5	580	0,015	
	6	6,2	198	0,018	
	4	3,1	72	0,019	

(*) Chaque expérience correspond à un lapin différent. Chaque ligne correspond à une suspension donnée de cellules.

(**) D'après les numérations faites à l'hématocytomètre sur les suspensions cellulaires initiales.

Quand les cellules furent chauffées à 56°C pendant 30 mn dans le milieu 1066, contenant du sérum normal de lapin, le nombre des cellules actives était réduit à 10 % du nombre original. Le remplacement du complément actif par du complément inactivé à 56°C pour 30 mn, réduisait l'activité de lyse à moins de 2 % de l'activité de départ et l'addition de citrate de sodium (à la concentration finale de 0,01 molaire) réduisait cette activité à 5 ou 10 % de l'activité originelle. Les cellules de ganglions lymphatiques de lapin immunisé avec des érythrocytes de pigeon lysaient les érythrocytes de pigeon mais non pas les érythrocytes de mouton et

l'inverse était également constaté. La proportion des cellules actives provenant du ganglion lymphatique contralatéral était seulement de 1 à 5 % de celle provenant du ganglion ipsilatéral du même lapin.

Lorsque le tampon véronal était substitué au milieu 1066, la proportion des cellules actives était réduite à environ 30 % de celles du système complet.

Un résumé des résultats obtenus est donné dans le tableau I.

La proportion des cellules actives variait de 0,012 à 0,02 % pour les quatre lapins examinés. Environ un tiers des cellules actives présentes, 2 h après l'autopsie, étaient perdues par stockage des cellules pendant 6 à 8 h au froid et, dans une autre expérience, 80 % de l'activité originelle avait disparu au bout de 24 h. La proportion des cellules manifestant une activité de production d'anticorps était essentiellement indépendante du nombre total des cellules présentes, pour une gamme de dilution de l'ordre de 30 fois. Le diamètre moyen de la surface du milieu sur la lame était de 18 mm, ce qui donne une épaisseur de 0,12 mm pour un volume de 0,03 ml. Les aires de lyse avaient de 0,06 à 0,4 mm de diamètre et les volumes respectifs contenaient 110 et 15 000 érythrocytes de mouton. Dans quelques cas (même pour des plages de grand diamètre) l'hémolyse était seulement partielle. Ceci suggère que, ou bien certaines cellules produisent un anticorps qui ne peut sensibiliser qu'une partie des E. M. ou qu'il y a une relation complexe entre la quantité totale d'anticorps produits et la concentration; cette dernière dépendant de la vitesse de production d'anticorps par la cellule. Pour préciser le rapport entre le nombre d'E. M. lysés et la quantité d'anticorps produite, il serait nécessaire de développer ces analyses quantitatives.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) N. K. Jerne et A. A. Nordin ont employé, indépendamment, ce phénomène pour mettre au point une méthode analogue (*Science*, 140, 1963, p. 405).

(2) Gomme de cellulose de grande viscosité CMC, type 70 H (Lot n° 4747), Hercules Powder Co, Wilmington, Delaware.

(3) J. S. Ingraham, *J. Infectious Diseases*, 96, 1955, p. 129.

(4) Ce travail a été fait au cours d'un stage de recherches des National Institutes of Health. Le Docteur Bussard et M. J. C. Mazie nous ont aidé. Des expériences préliminaires avaient été entreprises avec une subvention de l'U. P. H. S. avec l'assistance technique de R. K. Wertz.

(*Institut Pasteur, Laboratoire d'Immunologie cellulaire, Paris*
et *Université Indiana, Department of Microbiology, Indianapolis.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 JUIN 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le PRÉSIDENT annonce la mort, survenue à Paris, le 8 juin, de M. GASTON RAMON. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. ROBERT DEBRÉ.

CORRESPONDANCE.

M. ANTOINE LACASSAGNE, Président de la LIGUE NATIONALE FRANÇAISE CONTRE LE CANCER, signale que cette ligue attribuera en 1964 une trentaine de bourses de recherches à de jeunes biologistes travaillant dans les laboratoires orientés vers la recherche sur le cancer.

L'Académie est informée du quatrième CONGRÈS que la SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES ÉLECTRICIENS tiendra à Brest du 25 au 28 septembre 1963.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. ROBERT COURRIER s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie ce volume édité à l'occasion du 25[e] anniversaire de l'ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA à Rome qui a été fondé et dirigé pendant de longues années par le professeur DOMENICO MAROTTA, Président actuel de l'Académie des XL. On trouvera dans ce livre de nombreuses adresses, dont plusieurs de nos confrères : **GEORGES CHAMPETIER, ROBERT DEBRÉ, MARCEL DELÉPINE, RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE, RENÉ FABRE, ÉMILE GUYÉNOT, GASTON JULIA, ANTOINE LACASSAGNE, JEAN LECOMTE, PIERRE LÉPINE, GEORGES CHAUDRON, GASTON RAMON, JEAN ROCHE, JACQUES TRÉFOUËL, LÉON VELLUZ** et **ROBERT COURRIER.**

M. ALBERT VANDEL adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *Évolution et auto-régulation*, dont il est l'auteur.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Luce Prault. *Paysans, votre combat ! Essai d'Économie rurale à l'usage des agriculteurs.*

2° Institut des parcs nationaux du Congo et du Rwanda. *Exploration du parc national de la Garamba.* Mission H. de Saeger en collaboration avec divers. Fascicules 38 et 39.

3° Id. *Exploration du parc national Albert.* Deuxième série. Fascicules 13, 14, 15, 16.

4° National Academy of Sciences. National Research Council (Washington). *An Outline of International programs in the atmospheric Sciences.*

PRÉSENTATION.

Dans la formation d'une liste de candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Paris, pour la première ligne, M. *Jean-François Denisse* obtient 49 suffrages contre deux à M. *Jean Rösch.*

Pour la seconde ligne, M. *Jean Rösch* obtient 50 suffrages; il y a un bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne......... M. **Jean-François Denisse,**
En seconde ligne......... M. **Jean Rösch.**

A 15 h 45 l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géologie, par l'organe de son doyen M. **François Granjean**, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Charles Jacob :*

En première ligne........... M. **Jean Jung.**

En deuxième ligne, ex-æquo et *par ordre alphabétique*...... MM. **Louis Glangeaud.** **Jean Goguel.** **Jean Orcel.** **André Rivière.** **Henri Termier.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 55 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

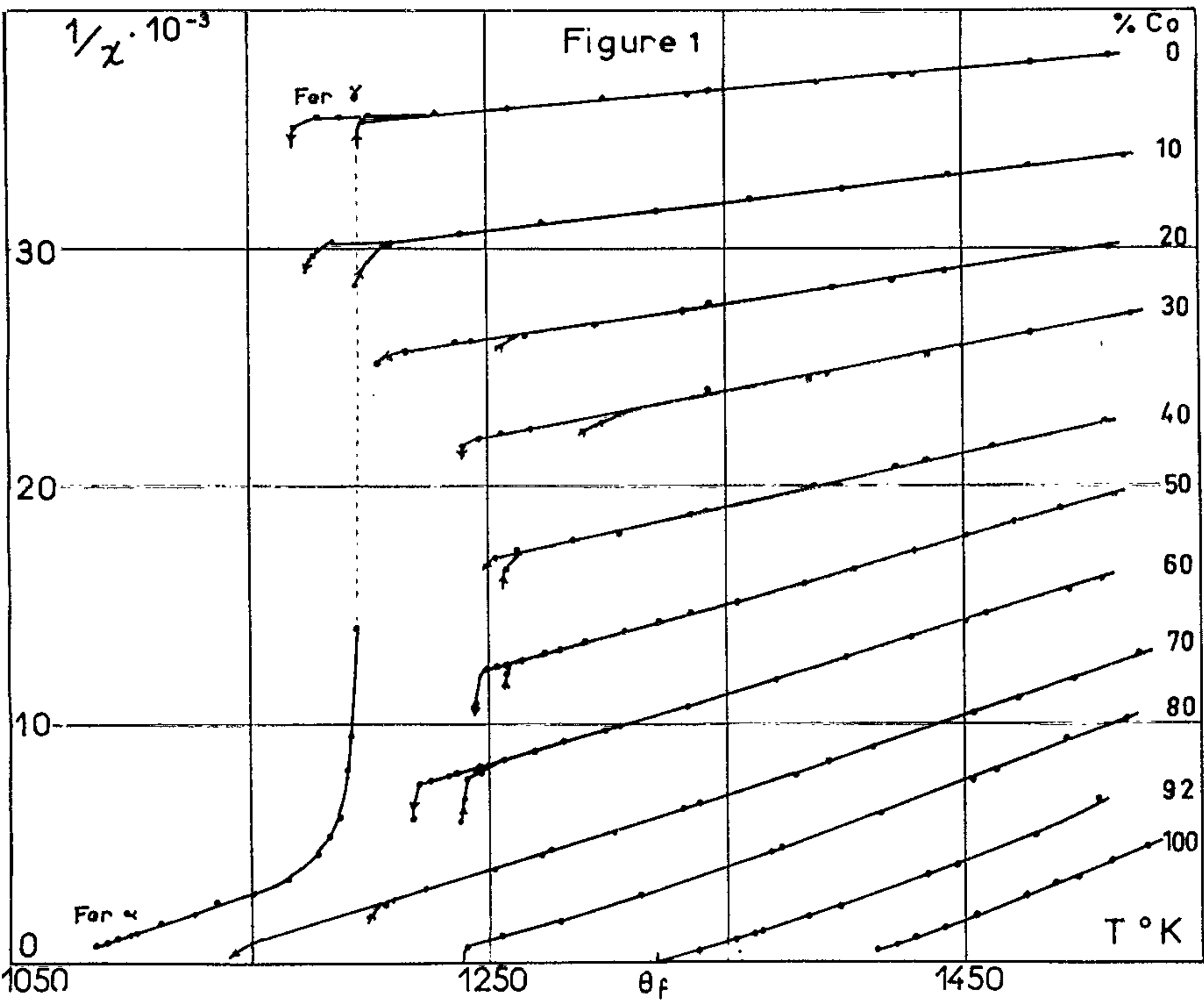
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Le paramagnétisme des alliages fer-cobalt.* Note (*) de
MM. **Yves Barnier, Louis Néel** et **René Pauthenet.**

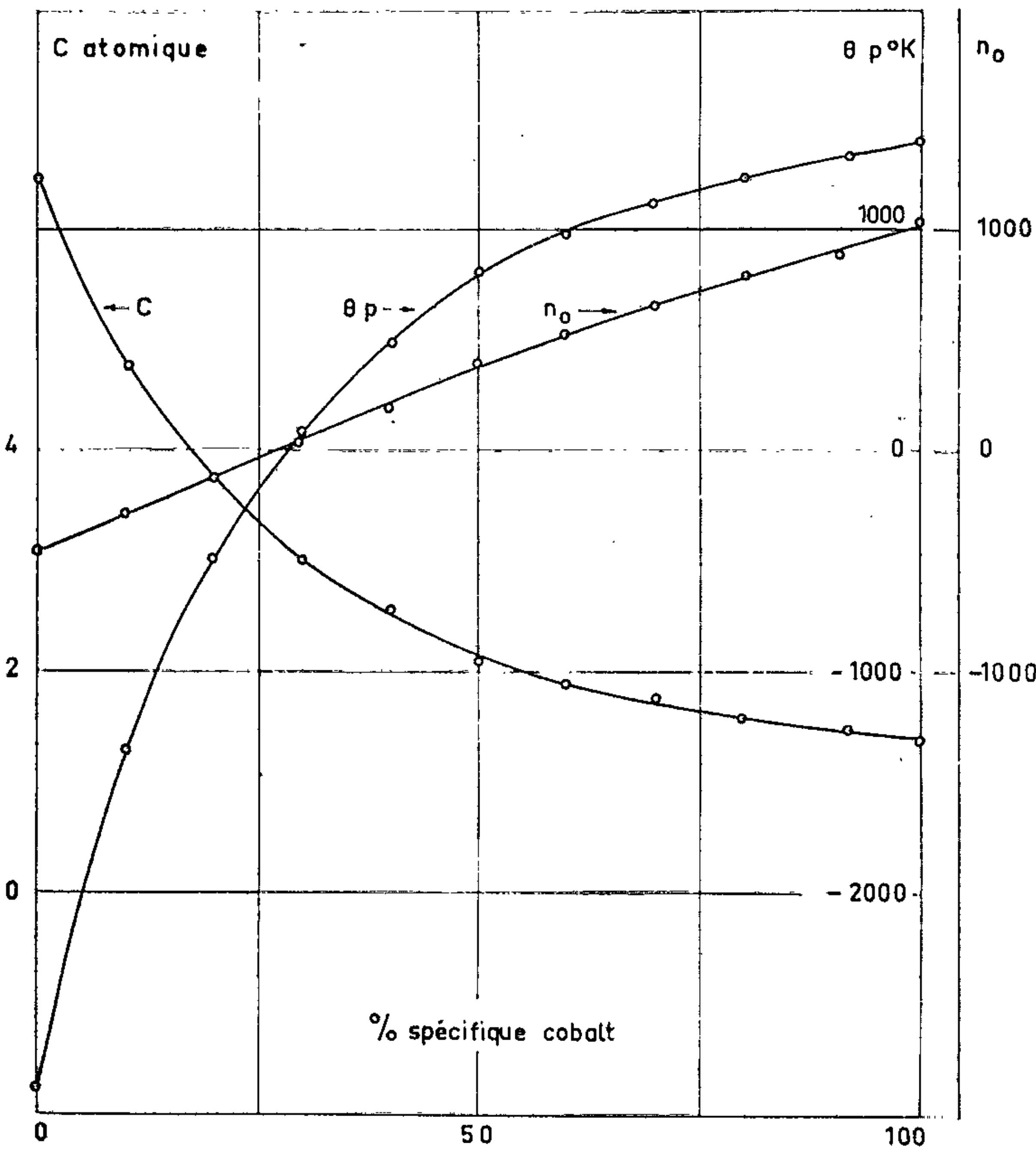
Valeurs des constantes de Curie et des points de Curie paramagnétiques des alliages fer-cobalt en phase γ et interprétation d'une discontinuité observée sur les courbes de paramagnétisme de A. Preuss par la formation d'alliages fer-cobalt, enrichis en cobalt, de cobalt métallique et d'oxydes, due au mode particulier d'oxydation de ces alliages.

Le paramagnétisme des alliages fer-cobalt a déjà fait l'objet de deux études importantes; l'une par A. Preuss ([1]) est très ancienne; la seconde, par M. Fallot ([2]), est plus récente mais moins connue que la précédente. A. Preuss observa notamment que, pour les alliages de titres pondéraux compris entre 20 et 70 % de cobalt, la variation thermique de l'aimantation à champ constant présentait deux discontinuités; l'une à une température θ_f, à laquelle disparaissait l'aimantation spontanée; l'autre, dans le domaine paramagnétique, à une température θ_a, de l'ordre de 50 à 100° au-dessus de θ_f suivant les échantillons. La première discontinuité est due à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage, en accord avec le diagramme d'équilibre des phases ([3]); la deuxième discontinuité est restée sans explication; il ne lui correspond aucune transformation dans le diagramme des phases; il semble qu'elle soit en rapport avec la présence de l'air car elle n'apparaît pas dans les mesures de M. Fallot faites sous vide; elle nous a paru présenter suffisamment d'intérêt pour que nous reprenions, en (*a*), l'étude du paramagnétisme des alliages fer-cobalt et, en (*b*), celle de la discontinuité à θ_a sur l'échantillon de composition 50 Fe-50 Co en poids.

a. Les alliages ont été préparés à partir de poudre de fer ex-carbonyle et de poudre de cobalt ayant chacune une proportion totale d'impuretés inférieure à 0,06 %; le mélange a été fritté pendant 2 h à 900°C sous atmosphère d'hydrogène purifié puis fondu sous vide au four à induction. Les susceptibilités χ ont été mesurées à la balance de translation, à environ 0,5 % près, les échantillons étant scellés sous vide dans une ampoule de quartz; les températures T étaient définies avec une erreur maximale de 1° vers 1 000°C. Les alliages de titres 100, 92 et 80 % pondéraux de cobalt possèdent un point de Curie ferromagnétique ordinaire à θ_f (*fig.* 1). Les alliages avec des titres entre 70 et 20 % de cobalt présentent sur les courbes de ferromagnétisme et de paramagnétisme une discontinuité à la température θ_f; cette discontinuité est causée par la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage; la valeur de $1/\chi$ à θ_f n'est pas nulle mais est définie



1/χ · 10⁻³
Figure 1
% Co
Fer γ
Fer α
0
10
20
30
40
50
60
70
80
92
100
T °K
1050
1250
1450
θf



C atomique
θ p°K
n₀
← C
θ p ←
n₀ →
1000
0
- 1000
- 2000
% spécifique cobalt
0
50
100

Figure 2

par la loi de paramagnétisme de la phase γ dont le point de Curie est inférieur à θ_f; la température de transition déterminée par températures croissantes est toujours supérieure à celle définie par températures décroissantes; le domaine d'irréversibilité est variable avec le titre en cobalt; il atteint 50° pour l'alliage titrant 70 % de cobalt. Les alliages avec des titres inférieurs à 20 % de cobalt présentent un point de Curie ferromagnétique ordinaire, puis une discontinuité dans la courbe de paramagnétisme correspondant à la transformation $\alpha \to \gamma$. Dans le domaine γ, les variations $(1/\chi, T)$ sont linéaires dans un domaine de températures suffisamment grand pour qu'on puisse déterminer, avec une précision de l'ordre de 1 %, les valeurs des constantes de Curie atomiques C, des points de Curie paramagnétiques θ et calculer ensuite la valeur du coefficient de champ moléculaire $n_0 = \theta/C$, représentatif des interactions magnétiques (tableau I, *fig.* 2).

TABLEAU I.

% Co spécifique.	C atomique.	θ (°K).	$n_0 = \frac{\theta}{C}$.
0	6,46	−2 880	−446
10	4,76	−1 356	−285
20	3,76	−495	−132
30	2,99	94	31
40	2,57	486	189
50	2,06	811	395
60	1,89	981	519
70	1,76	1 134	645
80	1,57	1 244	791
90	1,5	1 342	897
100	1,36	1 413	1038

On notera les grandes valeurs de C pour les fortes concentrations en fer, bien supérieures aux valeurs théoriques que l'on peut calculer pour les atomes individuels de fer et de cobalt. Ce résultat a déjà été fréquemment observé sur d'autres alliages ([4]), ainsi que sur les ferrites [([5]), ([6])]. L. Néel [([4]), ([7])] en a proposé une explication en rapport avec l'expansion thermique de la substance, qui, en produisant une variation de la distance entre porteurs de moments, entraîne une variation du coefficient de champ moléculaire avec la température. Si l'on adopte une loi linéaire $n = n_0 (1 + \lambda T)$, les vraies valeurs C_0 et θ_0 se déduisent des valeurs expérimentales C et θ au moyen des relations

$$C_0 = \frac{C}{1 + \lambda\theta} \quad \text{et} \quad \theta_0 = \frac{\theta}{1 + \lambda\theta}.$$

La correction est d'autant plus grande que θ est grand. Un cas intéressant est celui avec $\theta = 0$; il correspond à l'alliage à 27,7 % atomique de cobalt; les valeurs expérimentales C et θ doivent alors être égales aux valeurs théoriques. Si l'on admet que la constante de Curie de l'alliage

est égale à la somme des constantes de Curie des éléments constituants non alliés et si l'on attribue à la constante de Curie du cobalt la valeur corrigée ([4]) 1,18, on trouve que la vraie valeur de la constante de Curie du fer γ est égale à 3,8; elle correspond à un moment effectif de 4,6 μ_B, voisin de celui du fer trivalent; on déduit alors $\lambda = -2,4.10^{-4}$, voisine de la valeur $-2,23.10^{-4}$ calculée théoriquement par L. Néel pour le nickel ([4]). La théorie montre que $\theta/C = \theta_0/C_0$; ce qui légitime la valeur de n_0 déterminée ci-dessus (tableau I). Le même traitement appliqué aux alliages fer-nickel en utilisant les résultats d'anciennes mesures de M. Peschard ([8]) conduit à une valeur de la constante de Curie du fer γ égale à 2,9.

b. En faisant nos mesures de paramagnétisme sous vide, nous n'avons pas observé la discontinuité à la température θ_d; en opérant à l'air, nous avons retrouvé des résultats semblables à ceux de A. Preuss, mais les susceptibilités n'étaient pas reproductibles d'un essai à l'autre; elles évoluaient même avec le temps à une température donnée au cours d'une même expérience. Nous avons établi par les essais suivants que l'oxygène était responsable de cette discontinuité. L'alliage de titre pondéral 50 Fe-50 Co réduit en poudre afin d'augmenter la surface active, est porté sous vide à 1 050°C; on le met alors en présence d'oxygène à la pression atmosphérique à un instant t_0 et on le trempe à l'eau au bout d'un temps Δt égal à 15 s, 1, 2, 3 et 5 mn après t_0. Seul l'échantillon traité pendant 5 mn présente à l'œil nu des traces d'oxydation. Après chacun de ces traitements, nous avons tracé jusqu'à 1 500°K les courbes de paramagnétisme $(1/\chi, T)$; ce sont approximativement des droites; les constantes de Curie décroissent et les points de Curie paramagnétiques croissent lorsque Δt croît; les points de Curie ferromagnétiques commencent par décroître jusqu'à $\Delta t = 1$ mn, puis croissent avec Δt; les variations $(1/\chi, T)$ présentent une discontinuité à θ_f pour $\Delta t \leq 1$ mn; elle sont régulières pour $\Delta t > 1$ mn. Les mêmes essais recommencés avec l'azote n'occasionnent aucune modification des propriétés magnétiques par rapport à l'échantillon non traité.

Cet ensemble de propriétés résulte du mécanisme particulier d'oxydation des alliages fer-cobalt. Une étude sommaire de ce mécanisme a été faite d'un point de vue métallurgique ([9]); une étude plus approfondie a été effectuée sur l'oxydation des alliages fer-nickel ([10]) qui présentent sur ce point une grande analogie avec ceux qui nous concernent. Le fer étant plus facilement oxydable que le cobalt, la couche externe oxydée est constituée principalement d'oxydes de fer; le cobalt diffuse vers l'intérieur de l'échantillon pour former un alliage fer-cobalt, enrichi en cobalt, à concentration variable avec la profondeur; la couche oxydée peut également contenir des atomes libres de cobalt. Pour des oxydations faibles ($\Delta t < 5$ mn), la pellicule oxydée est formée de FeO qui est antiferromagnétique; la couche interne est un mélange de FeO et d'un alliage

Fe-Co riche en cobalt. Cet alliage définit le comportement magnétique de l'échantillon; la concentration en cobalt étant d'autant plus élevée que Δt est grand, par comparaison avec les résultats exposés en (*a*) en fonction de la concentration, on comprend la décroissance de la constante de Curie lorsque Δt croît ainsi que l'augmentation du point de Curie paramagnétique et la variation du point de Curie ferromagnétique. Lorsque l'oxydation est plus importante (Δt de l'ordre de 30 mn), par analogie avec ce qu'il se passe dans les alliages fer-nickel, FeO s'oxyde pour donner de la magnétite dont on a observé le comportement ferrimagnétique, puis de l'hématite, qui est antiferromagnétique; il se produit une propagation des couches oxydées vers l'intérieur de l'échantillon; l'oxyde dont la valence est la plus faible étant au contact de l'alliage.

En conclusion, la discontinuité observée à θ_d sur les courbes de paramagnétisme de A. Preuss est due au point de Curie ferromagnétique d'alliages fer-cobalt enrichis en cobalt dont la formation dans l'alliage de départ résulte du mode d'oxydation de ce dernier. Les mesures magnétiques sont très sensibles aux effets de l'oxydation; elles pourraient être utilisées pour préciser quantitativement le mécanisme de l'oxydation.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) A. Preuss, *Thèse*, Zürich, 1912.
(2) M. Fallot, *Métaux. Corrosion-Usure*, 28, 1943, p. 214.
(3) W. Ellis et E. Greiner, *Metals Handbook*, 1948, p. 1191.
(4) L. Néel, *Collection scientifique*, Institut International de Coopération intellectuelle, 1940.
(5) M. Fallot et P. Maroni, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 256.
(6) R. Aléonard, *J. Phys. Chem. Sol.*, 15, 1960, p. 167.
(7) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 259.
(8) M. Peschard, *Rev. Métallurgie*, 22, 1925, p. 490.
(9) R. Collongues, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 324, 1957.
(10) J. Moreau et J. Bénard, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1842; J. Moreau et J. Bénard, *L'oxydation des métaux*, 1962, p. 326.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, B. P. n° 319, *Grenoble*.)

MINÉRALOGIE. — *Équilibre des feldspaths alcalins et des plagioclases à* 500, 600, 700 *et* 800°C *sous une pression d'eau de* 1000 bars. Note (*) de

MM. **J. Toshimichi Iiyama, Jean Wyart** et **Germain Sabatier.**

Étude des compositions des plagioclases et des feldspaths alcalins qui coexistent en équilibre à 500, 600, 700 et 800°C, sous une pression d'eau de 1000 bars. Les expériences sont fondées sur les réactions d'échange d'ions Na-K des plagioclases en présence de solutions sodipotassiques. La distribution du sodium entre les deux phases n'est pas régie par un simple coefficient de partage. Elle n'est sensible à l'effet de la température que pour des plagioclases plus riches en albite que l'andésine. Ces expériences permettent également de tracer la courbe de démixtion des plagioclases dans le domaine des péristérites. La température d'homogénéisation des péristérites se situerait vers 730°C.

Lorsqu'un plagioclase et un feldspath alcalin sont en équilibre, la composition de l'un de ces minéraux est fonction de la composition de l'autre, à température et pression données. Le déplacement de cet équilibre avec la température est à la base d'une méthode de thermométrie géologique, proposée, il y a quelques années, par T. W. F. Barth (¹). Mais l'application de cette méthode est rendue difficile par la rareté et l'incertitude des données expérimentales [(²), (³)].

Dans une Note précédente (⁴) deux d'entre nous ont montré comment le problème pouvait être abordé en étudiant l'équilibre des deux feldspaths en présence d'une solution sodipotassique, et ils ont étudié cet équilibre à 500°C.

Nous avons poursuivi cette étude aux températures plus élevées et nous présentons ici l'ensemble des résultats obtenus entre 500 et 800°C, sous une pression d'eau de 1000 bars.

Pour tenir compte de la solubilité du potassium dans le plagioclase, qui croît avec la température, il a été nécessaire de modifier la technique expérimentale. Un plagioclase, de composition connue, est placé au contact d'une solution aqueuse contenant une quantité connue de chlorure de potassium, à la température choisie pour les expériences. Le potassium entre dans le plagioclase et chasse le sodium par réaction d'échange d'ions. Le calcium n'intervient pas dans la réaction et demeure dans le plagioclase.

Désignons par r le rapport de la masse de chlorure de potassium introduite dans le système à la masse de plagioclase initialement présente. Pour de très petites valeurs de r presque tout le potassium se dissout dans le plagioclase en formant une solution solide; dans la solution, le rapport en nombre d'atomes, $P = Na/(Na + K)$ (⁵) est proche de l'unité. Mais lorsque r augmente, P diminue rapidement (*fig.* 1 *a* à *d*, domaine AB). Pour des valeurs plus élevées de r on atteint la limite de solubilité du potassium dans le plagioclase et il apparaît une phase nouvelle : un feldspath alcalin,

comme on peut le vérifier par diffraction des rayons X. Sur les courbes représentant P en fonction de *r*, ce point est marqué par un coude brusque, à partir duquel la variation de P est beaucoup plus lente (*fig.* 1 *a* à *d*, domaine BC).

Ces expériences nous donnent d'abord la composition du plagioclase qui se trouve en équilibre au point B avec une très petite quantité de feldspath alcalin. Cette composition se déduit, en effet, par un calcul facile, de la composition initiale du plagioclase, de la composition de la solution au point B, et de la quantité de potassium introduite dans le système.

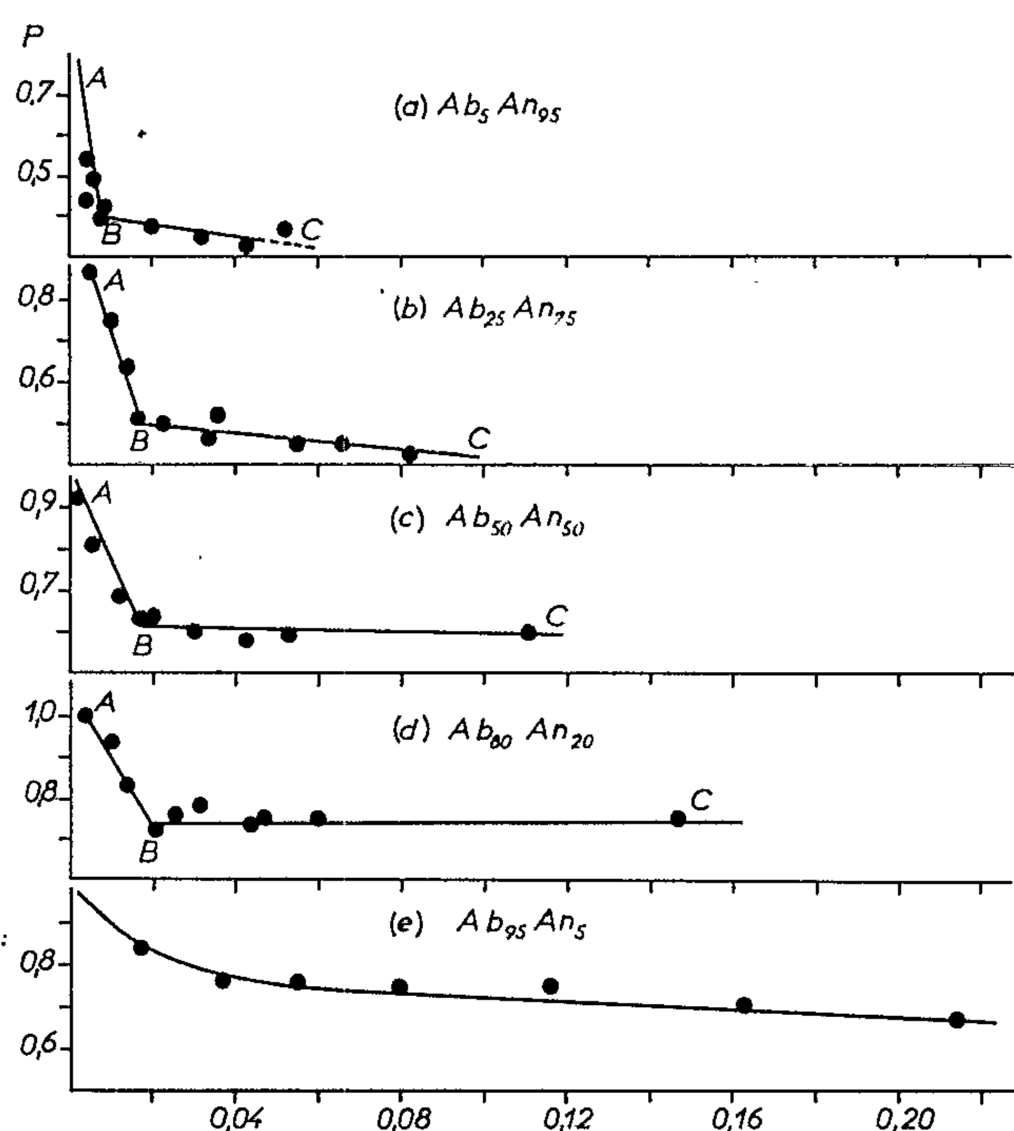


Fig. 1. — Composition, exprimée par le rapport en nombre d'atomes P = Na/(Na + K), de solutions en équilibre avec divers plagioclases, en fonction du rapport *r* de la masse de chlorure de potassium introduit dans le système, à la masse initiale de plagioclase. Température : 800°C. Les compositions indiquées pour les plagioclases sur la figure sont les compositions initiales.

D'autre part, on peut connaître par des expériences distinctes comment varie la composition du feldspath alcalin en fonction du rapport P caractérisant la composition de la solution avec laquelle il est en équilibre. Cet équilibre a été étudié par P. O. Orville (²) à 500, 600 et 700°C sous une pression de 2 000 bars. Nous avons vérifié que la pression influe peu sur l'équilibre et à 1000 bars nos résultats sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à ceux d'Orville. Nous avons complété ces expériences sur les feldspaths alcalins à 800°C et 1000 bars, où les données expérimentales manquaient.

Utilisant ces résultats il est finalement possible de déduire de la composition P de la solution au point B, celle du feldspath alcalin qui se trouve en équilibre avec le plagioclase.

Les plagioclases, utilisés dans nos essais, sont préparés par synthèse hydrothermale pour les compositions riches en sodium (Ab $>$ 50) et par voie sèche dans les autres cas. Les cristaux obtenus sont très petits, de l'ordre de quelques microns.

Cinquante milligrammes environ de plagioclase sont introduits dans un petit tube en or avec des solutions dont le volume est de l'ordre de 10 à 30 μl. Le tube est ensuite scellé et soumis à l'action de la température et de la pression dans un autoclave à joint froid du type Tuttle-Roy.

Bien que les cristaux soient très petits, il est nécessaire de les maintenir au contact des solutions pendant 250 h aux températures $\leqq$ 700°C, et pendant 100 h à 800°C, pour être sûr d'obtenir l'équilibre.

Pour la manipulation des solutions et leurs dosages, on utilise les techniques de la microanalyse.

Les figures 2, 3 et 4 illustrent les résultats obtenus.

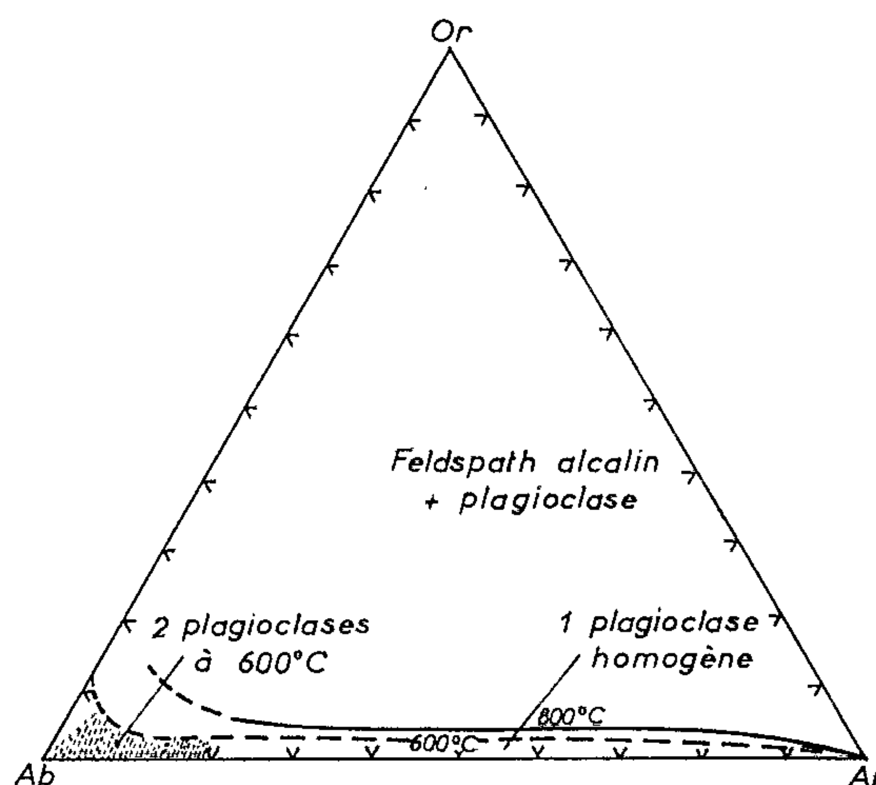


Fig. 2. — Diagramme montrant la solubilité du potassium dans les plagioclases à 600 et 800°C.

La figure 2 montre la solubilité du potassium dans le plagioclase à 600 et 800°C. La solubilité augmente avec la température, et, à température donnée, elle croît lorsque partant de l'anorthite on se rapproche de l'albite. Les solubilités observées sont plus faibles que celles auxquelles on pouvait s'attendre d'après les analyses de plagioclases naturels. Ceci s'explique par le fait que beaucoup de ces plagioclases sont d'origine volcanique et sans doute formés à des températures plus élevées que 800°C. De plus, il n'est pas sûr que les analyses ne fassent apparaître comme potassium dissous à l'état de solution solide, une certaine quantité de potassium présent, en fait, sous forme d'une perthite submicroscopique.

La figure 3 montre comment varient les compositions du plagioclase et du feldspath alcalin qui coexistent en équilibre aux diverses températures étudiées.

A 700 et 800°C ces courbes s'arrêtent avant d'atteindre l'ordonnée 1 correspondant à l'albite. En effet, à ces températures les feldspaths alcalins forment une solution solide continue et il en est de même dans le système ternaire orthose-albite-anorthite, pour les faibles teneurs en anorthite.

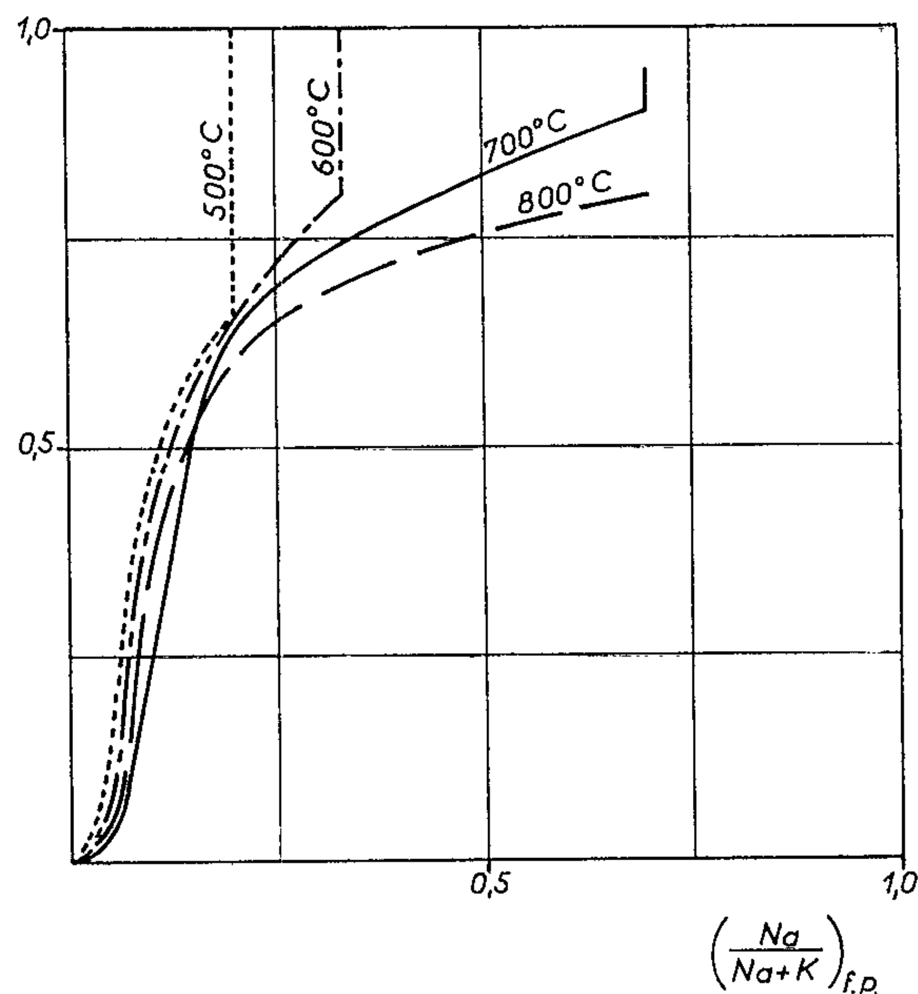


Fig. 3.

En ordonnées, compositions des plagioclases exprimées par le rapport en nombre d'atomes $[(Na + K)/(Na + K + Ca)]_{pl}$, et en abscisses, compositions des feldspaths potassiques, exprimées par le rapport $[Na/(Na + K)]_{fp}$, qui sont en équilibre à 500, 600, 700 et 800°C sous une pression de 1000 bars.

Dans cette région le remplacement dans le plagioclase du sodium par le potassium ne fait jamais apparaître le feldspath alcalin, en tant que phase distincte, quelle que soit la teneur en potassium.

Le point d'arrêt a été déterminé à partir des courbes expérimentales que représente la figure 1. Ces courbes ne montrent plus, lorsqu'on a dépassé le point d'arrêt, de coude brusque B (*fig.* 1 *e*), et dans ces conditions on n'observe plus aux rayons X l'apparition des raies, même très faibles, du feldspath alcalin.

Les courbes correspondant aux températures de 500, 600 et 700°C se terminent, vers le pôle albite, par une partie verticale que nous avons interprétée comme due à la présence non plus de deux, mais de trois feldspaths, par suite de la démixtion du plagioclase en deux phases du type péristérite ([4]).

Dans l'ensemble la forme des courbes obtenues s'éloigne notablement des droites qu'on obtiendrait si les « molécules » d'albite se dissolvaient dans les deux feldspaths en formant des solutions idéales. Il n'est pas possible de décrire la distribution du sodium par un simple coefficient de partage.

On voit de plus que les courbes forment un faisceau très étroit entre l'anorthite et l'andésine. Elles s'épanouissent au contraire, en éventail, au-delà. Pour les applications de cet équilibre à la thermométrie géologique, il est clair que seul ce dernier domaine est intéressant.

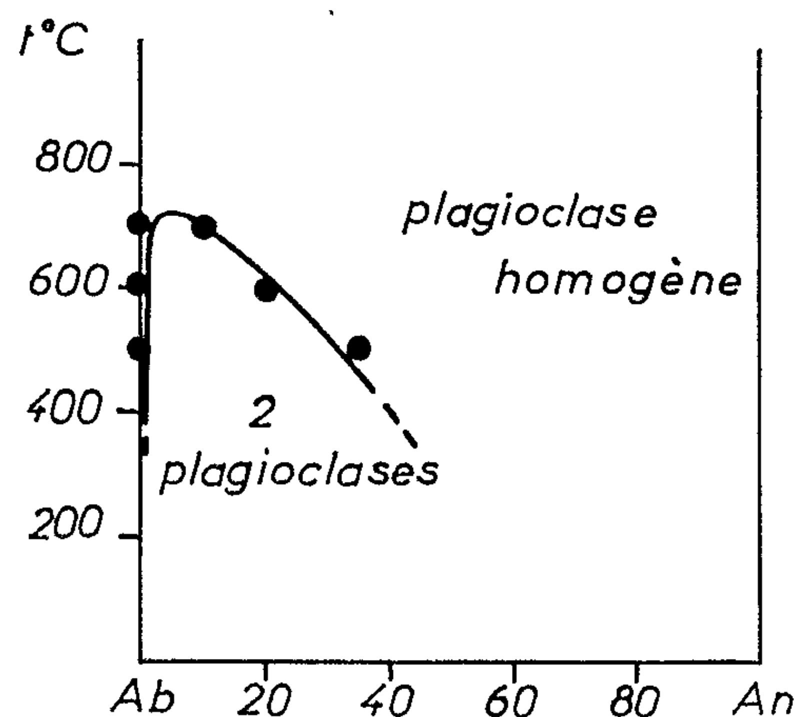


Fig. 4. — Diagramme d'équilibre des péristérites.

On peut enfin, à l'aide des données précédentes, et si l'interprétation adoptée pour la partie verticale des courbes de la figure 3 est correcte, tracer la courbe de démixtion des plagioclases dans le domaine des péristérites (*fig.* 4). On notera la dissymétrie de cette courbe dont la pente est beaucoup plus forte du côté de l'albite. La température d'homogénéisation se situe vers 730°C.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) T. W. F. BARTH, *Neues Jahrbuch Miner.*, 82, 1951, p. 143.

(2) H. S. YODER, D. B. STEWART et J. R. SMITH, *Carnegie Institution of Washington*, Year Book 56, 1957, p. 206.

(3) H. G. F. WINKLER, *Cursillos y Conferencias*, fasc. VIII, 1956, p. 9.

(4) J. WYART et G. SABATIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1551.

(5) Dans tous ces équilibres seules les valeurs relatives des concentrations en sodium et potassium interviennent, d'où l'introduction du rapport P.

(6) P. O. ORVILLE, *Amer. J. Sc.*, 261, 1963, p. 201-237.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences de Paris.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Chaînes de formules.*

Note (*) de M. **Iégor Reznikoff**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Une classe d'ensembles dans lesquels toute chaîne stricte est au plus dénombrable; application aux ensembles de formules des calculs de la logique.

1. Soient E et F deux ensembles, f une application de E dans l'ensemble des parties finies de F. Pour une telle partie Z de F, un élément $x \in E$ sera dit *construit* sur Z, si $f(x) \subseteq Z$.

Supposons de plus que E soit préordonné ($\leqq$) et vérifiant l'axiome :

$\mathfrak{A}_1$. Pour tout x, $y \in E$, si $x \leqq y$ alors il existe z tel que $x \leqq z \leqq y$ et $f(z) \subseteq f(x) \cap f(y)$.

Lemme. — *Soit dans* E, *pour n entier naturel donné, une chaîne* $C = \{ a_i \}$, $a_i \leqq a_{i+1}$, $i = 1, 2, \ldots$, *d'éléments tels que* $f(a_i) = A_i$ *ait au plus n éléments. Il existe une sous-chaîne infinie* $\{ a_{k_i} \}$ *de* C, *et une chaîne* $\{ b'_i \}$ *d'éléments* b'_i *construits sur un même ensemble* B, *telles que*

$$b'_i \leqq a_{k_i} \leqq b'_{i+1} \quad \text{pour tout } i. \tag{1}$$

Puisque les $A_i = f(a_i)$ ont au plus n éléments, si les $a_i \in C$ ne sont pas tous construits sur un même ensemble fini il existe dans C une sous-chaîne $\{ a_i^0 \}$, $a_i^0 \leqq a_{i+1}^0$, telle que chaque $A_i^0 = f(a_i^0)$ contienne au moins un élément non contenu dans les $A_j^0 = f(a_j^0)$, pour $j < i$. Il existe donc (axiome) une chaîne $C^1 = \{ a_i^1 \}$ telle que $a_i^0 \leqq a_i^1 \leqq a_{i+1}^0$ et $f(a_i^1) = A_i^1 \subseteq A_i^0 \cap A_{i+1}^0$, pour tout i; chaque A_i^1 a donc au plus $n - 1$ éléments. Si les a_i^1 de C^1 ne sont pas tous construits sur un même ensemble fini on répète sur C^1 le même raisonnement que sur C. Finalement, au bout d'un nombre fini d'étapes, on arrive à une chaîne $C^m = \{ a_i^m \}$ où tous les $a_i^m = b_i$ sont construits sur même sous-ensemble $A^m = B$ de F, B ayant au plus $n - m$ éléments (ce qui assure qu'il y a au plus n étapes). Par construction chaque b_i est inférieur à un certain $a_k \in C$, et inversement pour tout $a_k \in C$ il existe un $b_i \geqq a_k$. Il existe donc une sous-chaîne infinie $\{ b'_i \}$ de $\{ b_i \}$ et une sous-chaîne $\{ a_{k_i} \}$ de C telles qu'on ait (1), et où les b'_i de même que les b_i sont construits sur le même ensemble fini B.

Remarquons que si C est une chaîne stricte, c'est-à-dire telle qu'on ait $a_i \leqq a_{i+1}$ et non $a_{i+1} \leqq a_i$, on peut prendre les chaînes $\{ a_{k_i} \}$ et $\{ b'_i \}$ strictes.

Soit maintenant une application φ de E dans $\mathbf{N}$ (ensemble des entiers naturels), liée avec l'application f de façon que pour tout $n \in \mathbf{N}$ et X fini contenu dans F, $\varphi^{-1}(n) \cap f^{-1}(X)$ soit un sous-ensemble fini de E; $\varphi(x)$ est appelé la *longueur* de $x \in E$.

Imposant à E de vérifier aussi l'axiome :

$\mathfrak{A}_2$. Pour tout x, y, $z \in E$ si $x \leqq y \leqq z$ alors il existe y' tel que $\varphi(y') \leqq \varphi(y)$, $x \leqq y' \leqq z$ et $f(y') \subseteq f(x) \cup f(z)$.

On a le théorème suivant :

Théorème 1. — *Dans* E, *pour tout n et m, une chaîne stricte d'éléments de longueur* $\leqq m$, *chacun construit sur un ensemble ayant au plus n éléments, est finie.*

Soit C une telle chaîne, et supposons C dénombrable. $C = \{a_i\}$, $a_i \leqq a_{i+1}$, et non $a_{i+1} \leqq a_i$, $i = 1, 2, \ldots$ Par hypothèse $\varphi(a_i) \leqq m$ et $f(a_i)$ a au plus n éléments. D'après le lemme il existe une sous-chaîne $\{a_{k_i}\}$ de C et une chaîne $\{b'_i\}$ dont les éléments vérifient (1), avec $f(b'_i) \subseteq B$, quel que soit i. Il existe donc (axiome $\mathfrak{A}_2$) une chaîne $\{a'_i\}$ telle que $b'_i \leqq a'_i \leqq b'_{i+1}$ et $f(a'_i) \subseteq B$. Puisque C est infinie stricte on peut choisir les chaînes $\{a_{k_i}\}$ et $\{b'_i\}$ strictes, alors la chaîne $\{a'_i\}$ contiendrait une sous-chaîne infinie stricte. Comme on a (axiome $\mathfrak{A}_2$) $\varphi(a'_i) \leqq \varphi(a_{k_i}) \leqq m$ cette sous-chaîne serait un ensemble infini d'éléments distincts de longueur bornée et construits sur un même ensemble fini B, or ceci est impossible d'après l'hypothèse faite sur φ et f.

Corollaire. — *Dans* E *une chaîne stricte est au plus dénombrable.*

2. Application aux ensembles de formules. — Considérons l'ensemble E des formules closes du calcul des prédicats du premier ordre (avec ou sans égalité), classique ou intuitionniste, construit sur un ensemble F de symboles (prédicats, fonctions, constantes d'individus); deux telles formules qui ne diffèrent que par un changement de variables liées étant considérées comme indistinctes. Pour le calcul propositionnel, F ne contiendrait que des symboles de prédicats à zéro places (lettres propositionnelles).

Pour une formule $a \in E$, $f(a)$ est l'ensemble formé par les symboles ayant au moins une occurrence dans a et par une constante d'individu fixe ε (nécessaire ici pour l'axiome $\mathfrak{A}_2$); la *longueur* $\varphi(a)$ est le nombre de signes (symboles, connecteurs, quantificateurs) écrits dans a, en comptant chaque occurrence de chaque signe, par exemple.

Soit E préordonné par $b \leqq a$ si $\vdash_D a \to b$, D désignant la déduction classique ou intuitionniste suivant le cas considéré. L'axiome $\mathfrak{A}_1$ est le lemme d'interpolation de Craig pour le cas classique, de Schütte pour le cas intuitionniste [1].

$\mathfrak{A}_2$ est un cas particulier du théorème de substitution : y' est la formule obtenue en remplaçant dans y chaque prédicat ne figurant pas dans

$f(x) \cup f(y) = B$ par le prédicat constant toujours vrai, par exemple, et chaque fonction ou constante ne figurant pas dans B par la constante d'individu fixe ε. Les propriétés imposées à f et φ sont vérifiées et le nombre d'éléments de $f(a)$ est $\leqq \varphi(a)$.

THÉORÈME 2. — *Dans les calculs propositionnels et des prédicats, classiques et intuitionnistes, une chaîne stricte de formules de longueur bornée est finie.*

COROLLAIRE. — *Dans le calcul propositionnel classique, pour tout n, une chaîne stricte de formules chacune construite sur un nombre $\leqq n$ de lettres propositionnelles, est finie.*

THÉORÈME 3. — *Dans les calculs propositionnels et des prédicats (avec ou sans égalité), classiques et intuitionnistes, toute chaîne stricte est au plus dénombrable. Dans un ensemble de formules construit sur un ensemble non fini de symboles une chaîne stricte maximale est isomorphe à un intervalle fermé de l'ensemble des rationnels.*

En effet soit, pour la seconde partie du théorème, a et b deux formules telles que $a \rightarrow b$ strictement. Il existe une lettre propositionnelle ou un prédicat clos (par quantification ou remplacement de variables libres par des constantes d'individus), soit p, ne figurant ni dans a ni dans b. La formule $C = b \,\&\, (a \vee p)$ est telle que $a \rightarrow c \rightarrow b$ strictement. D'autre part, la formule $a \,\&\, \neg a$ implique toutes les formules et $\neg(a \,\&\, \neg a)$ est impliquée par toutes.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) *Math. Ann.*, 148, 1962, p. 192-200.

ALGÈBRE. — *Théorème de transfert de propriétés de l'anneau* A *à l'anneau* A[θ] *extension simple entière de* A. Note (*) de M. **Guy Maury**, présentée par M. Gaston Julia.

A[θ] étant un domaine d'intégrité, extension simple entière de l'anneau nœthérien et régulier A, on donne une condition nécessaire et suffisante portant sur le polynome caractéristique de θ sur A pour que A[θ] soit un anneau régulier.

1. *Position du problème.* — Soit A un domaine d'intégrité nœthérien. Rappelons que A est dit régulier si pour tout idéal maximal propre de A, $\mathfrak{m}$, l'anneau de quotients A_S, $S = A - \mathfrak{m}$, est un anneau local régulier.

Cherchons à résoudre le problème suivant : B étant un domaine d'intégrité contenant A dont l'élément unité coïncide avec celui de A, soit θ un élément de B entier sur A dont on note $\varphi(x)$ le polynome caractéristique. Trouver une condition nécessaire et suffisante portant sur $\varphi(x)$ pour que A[θ] soit un anneau régulier, A l'étant.

Le travail exposé ici prolonge les résultats de la thèse [1], chapitre 1.

2. *Rappels et notations.* — Soit $\mathfrak{m}^*$ un idéal maximal de $A^* = A[\theta]$. Il est bien connu que $m^* \cap A = \mathfrak{m}$ est un idéal maximal de A et que, réciproquement, pour tout idéal maximal $\mathfrak{m}$ de A, il existe un idéal maximal $\mathfrak{m}^*$ de A tel que $\mathfrak{m}^* \cap A = \mathfrak{m}$, et enfin que le rang de $\mathfrak{m}^*$ est égal à celui de $\mathfrak{m}$. Posons $S^* = A^* - \mathfrak{m}^*$; on a

$$A^*_{S^*} = (A[\theta]_S)_{S^*} = (A_S[\theta])_{S^*};$$

pour ces propriétés, le lecteur pourra se reporter au Mémoire [2] ou au livre [3].

Puisqu'ici A_S est un anneau local régulier, on peut supposer sans restriction de généralité que A est lui-même un anneau local régulier.

Soit alors $\mathfrak{m}$ le seul idéal maximal de A. Soit

$$\bar{\varphi}(x) = \prod_{i=1}^{q} \bar{\varphi}_i^{\alpha_i}(x),$$

la décomposition de $\varphi(x)$ modulo $\mathfrak{m}$ dans $A/\mathfrak{m}[x]$.

Dans toute la suite, si $\bar{f}(x) = \sum_{i=0}^{n} \bar{a}_i x^i$, $\bar{a}_i \in A/\mathfrak{m}$, on notera

$$f(x) = \sum_{i=0}^{n} a_i x^i,$$

a_i désignant un représentant quelconque de $\bar{a}_i$ dans A ($i = 1, \ldots, n$).

Nous savons que A^* a alors q idéaux maximaux engendrés respectivement par $\mathfrak{m}$ et $\varphi_i(\theta)$ ($i = 1, \ldots, q$) [*voir*, par exemple, thèse [1], chap. 1, section 1].

Posons, pour un i fixé,

$$\mathfrak{m}^* = (\mathfrak{m}, \varphi_i(\theta))\,\Lambda^* \quad (1 \leqq i \leqq q) \qquad \text{et} \qquad S^* = \Lambda^* - \mathfrak{m}^*.$$

$A^*_{S^*}$ est un anneau local d'idéal maximal $\mathfrak{m}^*_{S^*} = \mathfrak{m}^* A^*_{S^*}$.

Nous voulons trouver une condition nécessaire et suffisante portant sur $\varphi(x)$ pour que $A^*_{S^*}$ soit un anneau local régulier.

3. Supposons d'abord $\alpha_i = 1$; on a

$$\varphi(0) = 0 = \prod_{j=1}^{q} \varphi_j^{\alpha_j}(0) + m(0), \qquad m(0) \in \mathfrak{m}\Lambda^*;$$

donc

$$\varphi_i(0) = -\frac{m(0)}{\prod_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{q} \varphi_j^{\alpha_j}(0)};$$

on montre que la dénominateur n'appartient pas à $\mathfrak{m}^*$, de sorte que $\mathfrak{m}^*_{S^*}$ est engendré par $\mathfrak{m}$. Le nombre d'éléments d'un système de générateurs minimal de $\mathfrak{m}^*_{S^*}$ est donc égal à la dimension p de A, donc de A^*, donc de $A^*_{S^*}$, qui est par suite local régulier.

4. Supposons ensuite $\alpha_i \neq 1$ et posons

$$\varphi(x) = \prod_{j=1}^{q} \varphi_j^{\alpha_j}(x) - \sum_{k=1}^{p} u_k \psi_k(x),$$

$u_1, \ldots, u_p$ désignant une base minimale de $\mathfrak{m}$. Nous allons démontrer la propriété (P) :

Propriété (P). — Si $A^*_{S^*}$ est local régulier et si $\alpha_i \geqq 2$, il existe au moins un r, $1 \leqq r \leqq p$ tel que le reste de la division de $\psi_r(x)$ par $\varphi_i(x)$ n'a pas ses coefficients tous dans $\mathfrak{m}$.

Voici quelques indications sur la démonstration :

— d'abord $u_1, \ldots, u_p, \varphi_i(\theta)$ n'est pas une base minimale de $\mathfrak{m}^*_{S^*}$. On peut en déduire une base minimale à p éléments : on montre que nécessairement un des u_k, par exemple u_r $(1 \leqq r \leqq p)$ s'exprime comme combinaison linéaire des p autres éléments avec des coefficients dans $A^*_{S^*}$, d'où une relation

$$(1) \quad u_r \lambda(0) = \left(\sum_{\substack{k=1\\ k \neq r}}^{p} u_k \mu_k(0) \right) + \varphi_i(0)\,\mu(0); \qquad \lambda(0) \notin \mathfrak{m}^*, \quad \text{les } \mu_k(0) \text{ et } \mu(0) \in \Lambda^*;$$

— on montre ensuite comme dans la thèse [(1), chap. 1, section 2, § 8] que les deux assertions : « $\lambda(\theta) \notin \mathfrak{m}^*$ » et « le reste $r(x)$ de la division de $\lambda(x)$ par $\varphi_i(x)$ n'a pas ses coefficients tous dans $\mathfrak{m}$ » sont équivalentes. Il existe donc α coefficient de x^s dans $r(x)$ qui n'appartient pas à $\mathfrak{m}$;

— on déduit de (1)

$$(2)\quad u_r\lambda(x)-\left(\sum_{\substack{k=1\\k\neq r}}^{p}u_k\mu_k(x)\right)-\varphi_i(x)\mu(x)=\theta(x)\varphi(x)=\theta(x)\prod_{j=1}^{q}\varphi_j^{\alpha_j}(x)-\theta(x)\sum_{k=1}^{r}u_k\psi_k(x),$$

avec

$$\theta(x)\in A[x].$$

Soient alors $\mu'_k(x)$, $\psi'_k(x)$ les restes des divisions de $\mu_k(x)$ et $\psi_k(x)$ par $\varphi_i(x)$; on doit avoir

$$(3)\quad u_r r(x)-\sum_{\substack{k=1\\k\neq r}}^{p}u_k\mu'_k(x)=-\sum_{k=1}^{p}u_k\psi'_k(x),$$

égalons les termes de degré s dans les deux membres de (3); il vient

$$u_r\alpha-\sum_{\substack{k=1\\k\neq r}}^{p}u_k\beta_k=-\sum_{k=1}^{p}u_k\gamma_k\qquad(\beta_k,\gamma_k\in A)$$

et

$$u_r(\alpha-\gamma_r)=\sum_{\substack{k=1\\k\neq r}}^{p}u_k(\beta_k-\gamma_k).$$

Si la propriété (P) n'était pas vraie, γ_r appartiendrait à $\mathfrak{m}$ et $\alpha-\gamma_r$ serait inversible : ceci est impossible, puisque le système $u_1, \ldots, u_p$ est minimal.

5. Si la propriété (P) est vraie, et pour $\alpha_i \geqq 2$, il est facile de montrer que le système des p éléments $[\varphi_i(\theta), u_1, \ldots, u_p)$ dont on a retiré u_r forme une base de $\mathfrak{m}^*_{S^*}$; p étant la dimension de l'anneau local $A^*_{S^*}$, il en résulte que celui-ci est régulier.

6. On peut alors énoncer la condition nécessaire et suivante :

Pour que $A^*_{S^*}$ soit local régulier, il faut et il suffit que pour chaque i tel que $\alpha_i \geqq 2$, on ait la condition (C′) suivante :

(C′) « *Il existe un r $(1 \leqq r \leqq p)$ tel que le reste de la division de $\psi_r(x)$ par $\varphi_i(x)$ n'a pas tous ses coefficients dans $\mathfrak{m}$.* »

En utilisant notamment le théorème 21 [p. 292 du livre (3), vol. 2] on montre que (C′) est équivalente à la condition (C) plus simple suivante :

(C) « *Le reste de la division de $\varphi(x)$ par $\varphi_i(x)$ n'a pas tous ses coefficients dans $\mathfrak{m}^2$* »,

de sorte qu'on peut énoncer le théorème suivant qui contient comme cas particulier celui énoncé dans la thèse [(1), chap. 1, section 3] :

Théorème. — *Soit B un domaine d'intégrité, A un sous-anneau de B ayant même unité que B, nœthérien et régulier. Soit θ un élément de B entier sur A dont on désigne par $\varphi(x)$ le polynome caractéristique sur A.*

Soient $\mathfrak{m}$ *un idéal maximal de* A, $S = A - \mathfrak{m}$, A_S *l'anneau des quotients de* A *selon* S, $\overline{\varphi}(x) = \prod_{i=1}^{q} \overline{\varphi}_i^{\alpha_i}(x)$ *la décomposition dans* $A_S/\mathfrak{m}_S[x]$ *de* $\varphi(x)$ *modulo* $\mathfrak{m}_S$. *Relevons* $\overline{\varphi}_i(x)$ $(i = 1, \ldots, q)$, *en un polynome* $\varphi_i(x)$ *de même degré dans* $A_S[x]$.

Une condition nécessaire et suffisante pour que A [θ] *soit régulier est qu'on ait pour tout idéal maximal* $\mathfrak{m}$ *de* A, *la condition* (C) *suivante :*

(C) « *Pour tout i tel que* $\alpha_i \geqq 2$, *le reste de la division de* $\varphi(x)$ *par* $\varphi_i(x)$ *n'a pas tous ses coefficients dans* $\mathfrak{m}_S^2$. »

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) G. MAURY, *Thèse* (*Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.*, 78, 1961, p. 37-100).
(2) M. NAGATHA, *Mém. Coll. Sc. Univ. Kyoto*, A, 29, 1955, p. 59-77.
(3) O. ZARISKY et P. SAMUEL, *Commutative algebra*, 1 et 2, von Norstrand, New-York.

ALGÈBRE. — *Quasi-groupes, réunions de groupes.*
Note (*) de M. **Gérard Mattenet**, présentée par M. Gaston Julia.

Toute classe d'une relation d'équivalence régulière et simplifiable (R. S.) d'un quasi-groupe est un sous-quasi-groupe, si et seulement si le quasi-groupe quotient est un quasi-groupe idempotent. C'est cette propriété que nous exploitons ici, lorsque la relation d'équivalence considérée est celle de ([1]).

Définitions. — *On appelle équivalence centrale* $\mathcal{C}$ *d'un quasi-groupe* B, *l'équivalence de transitivité définie sur* B *par le centre du groupe associé* G *de* B ([1]).

2. *Un quasi-faisceau* B *de modèle* (*abélien*) X, *de base* (*idempotente*) I *est un quasi-groupe* B *tel que le centre* C *du groupe associé est isomorphe à* X *et le quotient de* B *par l'équivalence centrale* $\mathcal{C}$ *est isomorphe à* I.

1. Existence et construction des quasi-faisceaux.

Proposition 1. — *Un quasi-groupe* B *est un quasi-faisceau de modèle abélien* X, *si et seulement si, toute classe centrale* (*modulo* $\mathcal{C}$) *est un sous-groupe isomorphe à* X.

Soit R (I; X) le sous-groupe de Hom (I×I, X), des applications diagonales de I×I dans X, c'est-à-dire telles que :

$$\forall a \in \mathrm{I}; \qquad r(a, a) = e, \text{ élément unité de X.}$$

Pour tout $a \in \mathrm{I}$, le sous-ensemble de X×I, $\mathrm{X}_a = \{(x, a);\, x \in \mathrm{X}\}$, est appelé *fibre* de X×I au-dessus de $a \in \mathrm{I}$. Soit φ_a une bijection de X sur X_a.

Théorème 1. — *Pour tout* $r \in \mathrm{R}(\mathrm{I}; \mathrm{X})$ *et pour toute famille* $(\varphi_a)_{a \in \mathrm{I}}$ *de bijections de* X *sur les fibres de* B = X×I, B *est muni, par la loi*

$$xy = \varphi_{ab}[\varphi_a^{-1}(x)\,\varphi_b^{-1}(y)\,r(a,b)] \quad \forall x \in \mathrm{X}_a,\;\; y \in \mathrm{X}_b;\;\; a, b \in \mathrm{I},$$

d'une structure de quasi-faisceau de modèle X, *de base* I. *Réciproquement, tout quasi-faisceau de modèle* X, *de base* I, *s'obtient ainsi.*

2. Quasi-groupes quotients et sous-quasi-groupes des quasi-faisceaux. — Soit $r \in \mathrm{R}(\mathrm{I}; \mathrm{X})$ et B_r un quasi-faisceau de modèle X, de base I.

Soit ρ une relation d'équivalence R. S. sur I et X_ρ le sous-groupe de X engendré par les

$$r(c, a)\,r(c, b)^{-1} \;\text{ et }\; r(a, c)\,r(b, c)^{-1}, \quad \forall a, b, c \in \mathrm{I} \;\text{ et }\; a \rho b.$$

Soit $\overline{\mathrm{I}} = \mathrm{I}/\rho$ et τ l'homomorphisme canonique de I sur $\overline{\mathrm{I}}$, $\overline{\mathrm{X}} = \mathrm{X}/\mathrm{H}$, où H est un sous-groupe de X contenant X_ρ et π l'homomorphisme canonique de X sur $\overline{\mathrm{X}}$.

Théorème 2. — *Pour toute famille de bijections* $(\varphi'_{\bar{a}})_{\bar{a} \in \overline{\mathrm{I}}}$ *de* $\overline{\mathrm{X}}$ *sur les fibres de* $\overline{\mathrm{B}} = \overline{\mathrm{X}} \times \overline{\mathrm{I}}$ *au-dessus des points* $\bar{a}$ *de* $\overline{\mathrm{I}}$, *le quasi-faisceau* $\overline{\mathrm{B}}_{\bar{r}}$ *de*

modèle $\overline{X}$ *et de base* $\overline{I}$ *construit avec* $\overline{r} \in R(\overline{I}, \overline{X})$ *défini par*

$$\overline{r}(\tau a, \tau b) = \pi r(a, b), \quad \forall a, b \in I;$$

est image homomorphe du quasi-faisceau B_r *par l'homomorphisme* θ *défini par*

$$\theta(x) = \varphi'_{\tau a} \pi \varphi_a^{-1}(x), \quad \forall x \in X_a, \quad a \in I.$$

Réciproquement, tout quasi-groupe quotient de B_r *s'obtient ainsi.*

On en déduit aisément que si θ est un isomorphisme, il en est de même de π et τ; si B et B′ sont deux quasi-faisceaux isomorphes, on peut donc supposer qu'ils ont même modèle X et même base I.

COROLLAIRE. — *Deux quasi-faisceaux* B *et* B′ *de modèle* X, *de base* I *correspondant à des éléments* r *et* r' *de* $R(I; X)$ *et des familles de bijections* $(\varphi_a)_{a \in I}$ *et* $(\varphi'_a)_{a \in I}$ *de* X *sur les fibres de* B *et* B′, *sont isomorphes, si et seulement si, il existe un automorphisme* η *de* X *et un automorphisme* λ *de* I *tels que*

$$r'(\lambda a, \lambda b) = \eta r(a, b), \quad \forall a, b \in I;$$

et l'isomorphisme θ *de* B *sur* B′ *associé au couple* (η, λ) *est*

$$\theta \mid X_a = \varphi'_{\lambda a} \eta \varphi_a^{-1}, \quad \forall a \in I.$$

Le groupe AUT B_r *des automorphismes de* B_r *est alors isomorphe au sous-groupe de* AUT X×AUT I *composé des éléments* (η, λ) *tels que*

$$r(\lambda a, \lambda b) = \eta r(a, b), \quad \forall a, b \in I.$$

THÉORÈME 3. — *A tout sous-quasi-groupe* J *de* I *et tout sous-groupe* Y *de* X *contenant* $r(J \times J)$, *correspond un sous-quasi-groupe* A *de* B_r,

$$A = \bigcup_{a \in J} \varphi_a(Y).$$

A *est un quasi-faisceau de modèle* Y, *de base* J, *construit avec* $r \mid J \times J$ *et* $\{\varphi_a \mid Y\}_{a \in J}$.

Réciproquement, tout sous-quasi-groupe de B_r *s'obtient ainsi.*

COROLLAIRE. — *Le complexe unitif* U_r *de* B_r (2) *est le sous-quasi-groupe de* B_r *construit avec* J = I *et* $Y = Y_r$, *sous-groupe de* X *engendré par l'image de r. Le quotient* B_r/U_r *est isomorphe au groupe* X/Y_r *et* U_r *est le sous-quasi-groupe commutateur-associateur de* B_r (3).

3. GROUPES ASSOCIÉS DES QUASI-FAISCEAUX. — A $a \in I$, associons deux symboles $L(a)$ et $R(a)$ et considérons *le groupe libre* S_I sur $\{L(a), R(a); a \in I\}$; soit π l'homomorphisme de S_I sur le groupe associé G_I du quasi-groupe I défini par

$$\pi[L(a)] = L_a, \qquad \pi[R(a)] = R_a, \quad \forall a \in I,$$

où L_a et R_a sont les translations à gauche et à droite dans I associées à a.

Soit H_I le noyau de π; S_I opère sur I par

$$\alpha(a) = (\pi\alpha)(a), \quad \forall \alpha \in S_I, \quad a \in I.$$

S_I opère sur le groupe abélien des applications f de I dans X par

$$(\alpha f)(a) = f(\alpha a), \quad \forall a \in I, \quad \alpha \in S_I.$$

Soit $Z^1 = Z^1[S_I, \mathrm{Hom}(I; X)]$ le groupe des morphismes croisés, c'est-à-dire des applications μ de S_I dans Hom (I, X) telles que

$$\mu(\alpha\beta) = \beta[\mu(\alpha)]\,\mu(\beta), \quad \forall \alpha, \beta \in S_I.$$

A. Nous associons à tout élément μ de Z^1, un sous-groupe du produit complet $X \perp G_I$ de X par G_I (⁴).

Soit

$$\mu \in Z^1 \quad \text{et} \quad K_I = \{\alpha \in H_I;\ \mu(\alpha) \in X \subset \mathrm{Hom}(I, X)\}.$$

Proposition 2. — *L'application* g_μ *de* $X \times S_I$ *dans le produit complet* $X \perp G^I$ *défini par*

$$g_\mu(x, \alpha)(y, a) = (x\mu(\alpha)(a)y, \alpha a), \quad \forall x, y \in X; \quad a \in I, \quad \alpha \in S_I$$

est un homomorphisme dont le noyau est

$$\mathrm{Ker}\, g_\mu = \{(\mu(\alpha)^{-1}, \alpha);\ \alpha \in K_I\}.$$

Le centre de Im g_μ *est isomorphe à* X *et image par* g_μ *de*

$$\{(x, \alpha);\ x \in X,\ \alpha \in K_I\}.$$

B. Les groupes associés G_r des quasi-faisceaux B_r de base I, de modèle X, sont les images par des homomorphismes g_μ relatifs à certains morphismes croisés μ de S_I dans Hom (I, X).

Soit $E = E[S_I, \mathrm{Hom}(I, X)]$ le sous-groupe de Z^1 composé des μ tels que

$$\forall a, b \in I: \quad \mu[L(a)](b)\,\mu[L(a)](a)^{-1} = \mu[R(b)](a)\,\mu[R(b)](b)^{-1}$$

et r l'application de E sur R (I; X)

$$r_\mu(a, b) = \mu[L(a)](b)\,\mu[L(a)](a)^{-1}, \quad \forall a, b \in I, \ \mu \in E.$$

Théorème 4. — *Pour tout* $\mu \in E$, *le groupe associé* $G_{r\mu}$ *du quasi-faisceau* $B_{r\mu}$ *est* $g_\mu(X \times S_I)$; *le groupe* E *est somme directe de* Hom (I, X) *et d'un sous-groupe isomorphe à* R (I; X)

$$\{\mu \in E;\ \mu[L(a)](a) = \mu[R(a)](a) = e;\ \forall a \in I\}.$$

On a : $E \cap D^1 = (0)$, D^1 *étant le sous-groupe des cobords de* Z^1.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(¹) G. Mattenet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3092.

(²) M. Koskas, *Contribution à l'étude des groupoïdes. Demi-hypergroupes*, Séminaire Dubreil-Pisot (*Algèbre et Théorie des nombres*), 16e année, 1962-1963, nº 9.

(³) R. H. Bruck, *A survey of binary systems*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958 (Ergebnisse der Mathematik, 20).

(⁴) L. Kaloujnine et M. Krasner, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 806.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Structures quotient et catégories quotient.* Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Paul Montel.

Suite à une série de Notes antérieures [1]. On définit la notion de structure quotient dans une catégorie d'homomorphismes et on l'applique en particulier au cas des catégories quotient.

1. $(\mathcal{K}', p)$-INJECTIONS ET $(\mathcal{K}', p)$-SURJECTIONS. — Soient $\mathcal{K}$ et $\mathcal{H}$ deux catégories, $(\mathcal{K}, p, \mathcal{H})$ un foncteur (covariant) de $\mathcal{H}$ vers $\mathcal{K}$. Nous désignerons par $\mathcal{K}^\star$ la catégorie duale de $\mathcal{K}$, par $p^\star$ le foncteur $(\mathcal{K}^\star, p, \mathcal{H}^\star)$. Soit $\mathcal{K}'$ une sous-catégorie de $\mathcal{K}$.

Définition. — On dira que $j \in \mathcal{H}$ est une $(\mathcal{K}', p)$-injection [2] si les conditions suivantes sont vérifiées :

1° On a $p(j) \in \mathcal{K}'$.

2° Pour tout $\bar{g} \in \mathcal{H}$ tel que

$$\beta(\bar{g}) = \beta(j) \quad \text{et} \quad p(\bar{g}) = p(j)\cdot g',$$

où $g' \in \mathcal{K}$, il existe un et un seul $\bar{g}' \in \mathcal{H}$ tel que

$$\bar{g} = j\cdot\bar{g}' \quad \text{et} \quad p(\bar{g}') = g'.$$

On dira que $j^\star \in \mathcal{H}$ est une $(\mathcal{K}', p)$-*surjection* si $j^\star$ est une $(\mathcal{K}'^\star, p^\star)$-injection.

Proposition. — *La classe $\mathcal{H}^s(\mathcal{K}', p)$ des $(\mathcal{K}', p)$-surjections est une sous-catégorie de $\mathcal{H}$ contenant tout élément inversible j de $\mathcal{H}$ tel que $p(j) \in \mathcal{K}'$.*

Théorème. — *Soient $j^\star$ et $j'^\star$ deux $(\mathcal{K}', p)$-surjections telles que $\alpha(j^\star) = \alpha(j'^\star) = S$. S'il existe $f' \in \mathcal{K}'$, avec*

$$f'\cdot p(j^\star) = p(j'^\star),$$

alors il existe un et un seul $j''^\star \in \mathcal{H}^s(\mathcal{K}', p)$ tel que

$$p(j''^\star) = f' \quad \text{et} \quad j''^\star\cdot j^\star = j'^\star.$$

Si f' est inversible, $j''^\star$ est aussi inversible.

Soit $(\mathcal{H}, q, \mathcal{L})$ un foncteur et $\mathcal{H}'$ une sous-catégorie de $\mathcal{H}$.

Proposition (Transitivité des surjections). — *Soit $J \in \mathcal{L}$ tel que $q(J) \in \mathcal{H}^s(\mathcal{K}', p) \cap \mathcal{H}'$. On a*

$$J \in \mathcal{L}^s(\mathcal{K}', pq) \quad \textit{si, et seulement si,} \quad J \in \mathcal{L}^s(\mathcal{H}', q).$$

2. Sous-structures et structures quotient. — Soit $(\mathcal{K}, p, \mathcal{H}, \mathcal{H}_\gamma)$ une catégorie d'homomorphismes [3], où $\mathcal{H}_\gamma$ est le groupoïde des éléments inversibles de $\mathcal{H}$. Soit $\mathcal{K}'$ une sous-catégorie de $\mathcal{K}$.

Les conditions

$$j^\star \in \mathcal{H}^s(\mathcal{K}', p), \qquad j'^\star \in \mathcal{H}^s(\mathcal{K}', p),$$
$$\alpha(j^\star) = \alpha(j'^\star) \quad \text{et} \quad p(j^\star) = p(j'^\star)$$

entraînent : $j^\star = j'^\star$.

Définition. — Si les éléments de $\mathcal{H}'$ sont des épimorphismes, nous dirons que $S^\star$ est une *structure quotient de* S *relativement à* $(\mathcal{H}', p)$ s'il existe une $(\mathcal{H}', p)$-surjection $j^\star$ telle que $\alpha(j^\star) = S$ et $\beta(j^\star) = S^\star$. Par dualité, on définit la notion de *sous-structure* (²).

Soit $\mathcal{M}_0$ une classe de classes contenant avec une classe toutes ses sous-classes, avec deux classes leur produit. Soit $\mathcal{M}$ la catégorie de toutes les applications (M', f, M), où $M \in \mathcal{M}_0$ et $M' \in \mathcal{M}_0$. Soit $\mathcal{M}^s$ la sous-catégorie de $\mathcal{M}$ formée de toutes les surjections. Soit $\mathcal{M}^i$ la sous-catégorie de $\mathcal{M}$ formée des injections canoniques (M', i, M) de $M \subset M'$ dans M'. Soit $(\mathcal{M}, p, \mathcal{H}, \mathcal{H}_\gamma)$ une catégorie d'homomorphismes. Si $S^\star$ est une structure quotient (resp. une sous-structure) de S relativement à $(\mathcal{M}^s, p)$ [resp. à $(\mathcal{M}^i, p)$], nous dirons seulement que $S^\star$ est une structure quotient (resp. une sous-structure) de S.

Exemples. — 1° Soit $(\mathcal{M}, \theta, \tilde{\mathcal{C}}, \mathcal{C})$ la catégorie d'homomorphismes telle que $\tilde{\mathcal{C}}$ soit la catégorie des applications continues entre topologies sur des classes de $\mathcal{M}$. Une structure quotient de S est un espace topologique quotient de S.

2° Soit $\mathcal{H}$ une catégorie et $\mathcal{H}_1$ une sous-catégorie pleine de $\mathcal{H}$. Soit $\overline{\mathcal{H}}_1$ la sous-catégorie de $\mathcal{H}$ engendrée par $\overset{-1}{\beta}(\mathcal{H}_1)$. Soit Z le foncteur constant de $\overline{\mathcal{H}}_1$ sur la catégorie réduite à une seule unité a. Une (a, Z)-surjection j sera appelée *$\mathcal{H}_1$-projection.* Pour que $j \in \mathcal{H}$ soit une $\mathcal{H}_1$-projection, il faut et il suffit que $\beta(j) \in \mathcal{H}_1$ et que, pour tout $g \in \mathcal{H}$ tel que $\alpha(g) = \alpha(j)$ et $\beta(g) \in \mathcal{H}_1$, il existe un et un seul $g' \in \mathcal{H}_1$ tel que $g' . j = g$.

3° Soit $\mathcal{F}$ la catégorie des foncteurs $(\overline{\mathcal{C}}^\cdot, \Phi, \mathcal{C}^\cdot)$, où $\mathcal{C} \in \mathcal{M}_0$ et $\overline{\mathcal{C}} \in \mathcal{M}_0$; soit $(\mathcal{M}, p_{\mathcal{F}}, \mathcal{F}, \mathcal{F}_\gamma)$ la catégorie d'homomorphismes correspondante (¹). Une sous-structure de $\mathcal{C}^\cdot$ est une sous-catégorie de $\mathcal{C}^\cdot$; une structure quotient de $\mathcal{C}^\cdot$ sera appelée *catégorie quotient* de $\mathcal{C}^\cdot$. Pour que $\tilde{\mathcal{C}}^\cdot$ soit une catégorie quotient de $\mathcal{C}^\cdot$, il faut et il suffit qu'il existe un foncteur $(\tilde{\mathcal{C}}^\cdot, \Psi^\cdot, \mathcal{C}^\cdot)$ tel que : 1° $\Psi^\cdot(\mathcal{C}) = \tilde{\mathcal{C}}$; 2° si $(\mathcal{S}^\cdot, \Phi, \mathcal{C}^\cdot)$ est un foncteur et si l'on a $\Phi = \tilde{\Phi} \circ \Psi^\cdot$, alors $(\mathcal{S}^\cdot, \tilde{\Phi}, \tilde{\mathcal{C}}^\cdot)$ est un foncteur.

Si, de plus, $\tilde{\mathcal{C}}$ est la classe $\mathcal{C}/\rho$ quotient de $\mathcal{C}$ par la relation d'équivalence ρ correspondante :

$$f \sim f' \quad \text{si, et seulement si,} \quad \Psi^\cdot(f) = \Psi^\cdot(f'),$$

on dira que $\tilde{\mathcal{C}}^\cdot$ est la *catégorie quotient de* $\mathcal{C}^\cdot$ *par* ρ. Toute catégorie quotient de $\mathcal{C}^\cdot$ est équivalente à une catégorie quotient de $\mathcal{C}^\cdot$ par une relation d'équivalence.

4° Soit U le foncteur de $\mathcal{F}$ vers $\mathcal{M}$ défini par

$$(\overline{\mathcal{C}}^\cdot, \Phi, \mathcal{C}^\cdot) \to (\overline{\mathcal{C}}_0, \Phi_0, \mathcal{C}_0),$$

où Φ_0 est la restriction de Φ à la classe $\mathcal{C}_0$ des unités de $\mathcal{C}^\cdot$. $(\mathcal{C}^\cdot, \Psi^\cdot, \overline{\mathcal{C}}^\cdot)$ est une $(\mathcal{M}^s, U)$-injection si, et seulement si, l'application $f \to (\beta(f), \Psi^\cdot(f), \alpha(f))$, où $f \in \overline{\mathcal{C}}$, est une équivalence de $\overline{\mathcal{C}}^\cdot$ sur la catégorie induite (³) $\Psi^{\cdot\star}_0(\mathcal{C}^\cdot)$.

3. Étude des catégories quotient. — Soit $\mathcal{G}_0$ la classe dont un élément $G^{\cdot}$ est une classe $G \in \mathcal{M}_0$ munie d'une loi de composition partiellement définie et vérifiant la condition :

(*e*) Tout $f \in G$ admet une et une seule unité à droite $\alpha(f)$ [resp. à gauche $\beta(f)$]. Si $g.f$ est défini, on a

$$\alpha(g) = \beta(f); \qquad \alpha(g.f) = \alpha(f) \quad \text{et} \quad \beta(g.f) = \beta(g).$$

La classe des unités de $G^{\cdot}$ sera notée $G^{\cdot}_0$. On associera à $G^{\cdot}$ le graphe orienté $[G^{\cdot}]$ dont les flèches sont les éléments f de G différents d'une unité, les sommets de f étant $\alpha(f)$ et $\beta(f)$.

Définition. — Un élément $G^{\cdot}$ de $\mathcal{G}_0$ sera appelé *graphe multiplicatif.*

Soit $\mathcal{G}$ la catégorie des triplets $(G^{\cdot}_1, \gamma, G^{\cdot})$, où $G^{\cdot} \in \mathcal{G}_0$, $G^{\cdot}_1 \in \mathcal{G}_0$, $(G_1, \gamma, G) \in \mathcal{M}$, tels que :

1° $\gamma(g.f) = \gamma(g).\gamma(f)$ si $g.f$ est défini;

2° $\gamma(G^{\cdot}_0) \subset (G_1)^{\cdot}_0$.

Soit $p_{\mathcal{G}}$ l'application

$$(G^{\cdot}_1, \gamma, G^{\cdot}) \to (G_1, \gamma, G)$$

de $\mathcal{G}$ dans $\mathcal{M}$, et $\mathcal{G}_\gamma$ le groupoïde des éléments inversibles de $\mathcal{G}$. $(\mathcal{M}, p_{\mathcal{G}}, \mathcal{G}, \mathcal{G}_\gamma)$ est une catégorie d'homomorphismes et $\mathcal{F}$ est une sous-catégorie pleine de $\mathcal{G}$.

La construction d'une catégorie à l'aide de générateurs et de relations ([4]) permet d'énoncer :

Proposition. — *Pour tout* $G^{\cdot} \in \mathcal{G}_0$, *il existe une* $\mathcal{F}$-*projection canonique* $(\tilde{G}^{\cdot}, \tilde{\gamma}, G^{\cdot}) \in \mathcal{G}$, *où* $\tilde{G}^{\cdot}$ *est une catégorie quotient de la catégorie libre des chemins* ([4]) *de* $[G^{\cdot}]$.

Soit $\mathcal{C}^{\cdot}$ une catégorie; soit ρ une relation d'équivalence sur $\mathcal{C}$, compatible avec la loi de composition, c'est-à-dire telle que les conditions :

$$g.f \text{ et } g'.f' \text{ sont définis}, \qquad f \sim f' \quad \text{et} \quad g \sim g'$$

entraînent : $g.f \sim g'.f'$. Soit $\mathcal{C}/\rho$ la classe des classes d'équivalence $\tilde{f} = f$ modulo ρ, où $f \in \mathcal{C}$. Soit $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}$ la classe $\mathcal{C}/\rho$ munie de la loi de composition, appelée *loi de composition quotient,* définie par

$$(\tilde{g}, \tilde{f}) \to (g'.f') \text{ modulo } \rho$$

si, et seulement si, il existe $g' \in \tilde{g}$ et $f' \in \tilde{f}$ tels que $g'.f'$ soit défini.

Supposons, de plus, que ρ vérifie la condition :

(*u*) Si $f \sim f'$, on a

$$\alpha(f) \sim \alpha(f') \quad \text{et} \quad \beta(f) \sim \beta(f').$$

Proposition. — *On a* $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot} \in \mathcal{G}_0$; *les unités à droite et à gauche de* $\tilde{f}$ *sont respectivement* $\widetilde{\alpha(f)}$ *et* $\widetilde{\beta(f)}$.

Soit $(\tilde{G}^{\cdot}, \tilde{\gamma}, (\mathcal{C}/\rho)^{\cdot})$ la $\mathcal{F}$-projection canonique associée à $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}$.

Corollaire. — *Si* $\tilde{\gamma}$ *est une surjection,* $\tilde{G}^{\cdot}$ *est une catégorie quotient de* $\mathcal{C}^{\cdot}$.

Théorème. — *Soient* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *une catégorie et* ρ *une relation d'équivalence sur* $\mathcal{C}$. *Pour qu'il existe une catégorie quotient* $\tilde{\mathcal{C}}^{\cdot}$ *de* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *par* ρ, *il faut et il suffit que* ρ *soit compatible avec la loi de composition et vérifie la condition* (*u*), *et que* $\tilde{\gamma}$ *soit une bijection. Dans ce cas,* $\tilde{\mathcal{C}}^{\cdot}$ *est équivalente à* $\tilde{G}^{\cdot}$.

Soit $\mathcal{C}^{\cdot}$ une catégorie et $\tilde{\mathcal{C}}^{\cdot}$ une catégorie quotient de $\mathcal{C}^{\cdot}$; soit ρ la relation d'équivalence sur $\mathcal{C}$ correspondante. En général, $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}$ n'est pas une catégorie. Si $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}$ est une catégorie, c'est-à-dire si $(\tilde{G}^{\cdot}, \tilde{\gamma}, (\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}) \in \mathcal{G}_{\gamma}$, nous dirons que $\tilde{\mathcal{C}}^{\cdot}$ est une *catégorie quotient de* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *au sens strict* ([5]).

Proposition. — *Soient* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *une catégorie et* ρ *une relation d'équivalence sur* $\mathcal{C}$ *compatible avec la loi de composition. Pour que* $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}$ *soit une catégorie quotient de* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *au sens strict, il faut et il suffit que les conditions suivantes soient vérifiées :*

1° $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}$ *est une catégorie;*

2° *Pour tout* $e \in \mathcal{C}^{\cdot}_{0}$, *la classe* $\tilde{e} = e$ modulo ρ *est une unité de* $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}$.

Proposition. — *Soit* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *un groupoïde; soit* ρ *une relation d'équivalence sur* $\mathcal{C}$ *compatible avec la loi de composition. Pour que* $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}$ *soit un groupoïde quotient de* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *au sens strict, il faut et il suffit que* $(\mathcal{C}/\rho)^{\cdot}$ *soit une catégorie.*

Les notions étudiées dans cette Note seront utilisées dans la théorie des catégories structurées ([1]) et des ordres quotient.

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1198, 1891, 2080 et 2280. Ces Notes sont développées dans *Catégories structurées* (act. polycopié; à l'impression dans *Ann. Éc. Norm. sup.*).

([2]) Nous considérons ici le cas des ($\mathcal{H}'$, *p*)-surjections, la théorie des ($\mathcal{H}'$, *p*)-injections étant étudiée dans *Sous-structures et catégories ordonnées* (act. polycopié; à l'impression dans *Fund. Math.*).

([3]) *Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle* (Ehresmann), III, Paris, 1961.

([4]) *Rev. Un. Mat. Argentina*, 20, 1960, p. 194; Maria Hasse, *Math. Nachrichten*, 22, Heft 5-6, Berlin, 1960.

([5]) Cette notion précise la notion considérée dans ([3]), p. 26, sous le nom de catégorie quotient.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur le dual d'un groupe de Lie résoluble exponentiel.* Note (*) de M. **Pierre Bernat**, présentée par M. Gaston Julia.

Le dual d'un groupe de Lie résoluble exponentiel simplement connexe G s'identifie canoniquement à l'ensemble des G-orbites du dual de son algèbre de Lie.

Soient G un groupe de Lie réel connexe et $\mathfrak{g}$ son algèbre de Lie. Nous dirons que G est *exponentiel* si l'application exponentielle $\mathfrak{g} \to G$ est surjective. Un groupe de Lie résoluble est dit complètement résoluble si son algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ admet une suite décroissante d'idéaux

$$\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_1 \supset \mathfrak{g}_2 \supset \ldots \supset \mathfrak{g}_{n-1} \supset \mathfrak{g}_n = 0$$

tels que $\dim(\mathfrak{g}_i/\mathfrak{g}_{i+1}) = 1$. On a les implications : G nilpotent $\Rightarrow$ G complètement résoluble $\Rightarrow$ G exponentiel, mais les réciproques sont loin d'être exactes. Saïto ([1]) a établi que si G est un groupe exponentiel résoluble simplement connexe, alors l'application exponentielle est bijective, le centre de G est connexe, tout sous-groupe fermé connexe, tout quotient par un sous-groupe distingué fermé connexe, est exponentiel; il s'ensuit que l'application exponentielle met en correspondance bijective l'ensemble des sous-algèbres de $\mathfrak{g}$ et celui des sous-groupes fermés connexes (et donc simplement connexes) de G. Takenouchi ([2]) a montré que les groupes résolubles exponentiels sont de type I.

Nous supposerons désormais G résoluble exponentiel simplement connexe. Soient $\mathfrak{g}$ l'algèbre de Lie de G, dans laquelle G opère par la représentation adjointe ρ; $\mathfrak{g}^*$ l'espace vectoriel dual de $\mathfrak{g}$, dans lequel G opère par la représentation contragrédiente de ρ; Ω l'ensemble des G-orbites de $\mathfrak{g}$; $\hat{G}$ le dual de G, i. e. l'ensemble des classes de représentations unitaires irréductibles de G (*nous ne considérons que des représentations unitaires*). Pour $f \in \mathfrak{g}^*$, notons $S(f)$ l'ensemble des sous-algèbres h de $\mathfrak{g}$ telles que $[h, h] \in \operatorname{Ker} f$. Si $h \in S(f)$, alors f définit un caractère $\chi(f, h)$ du sous-groupe $\exp h$, qui s'identifie à une représentation de dimension 1 de $\exp h$. Cette représentation induit ([3]) une représentation $U^{f,h}$ de G. Nous dirons que $U^{f,h}$ *est obtenue à partir de f*. On définit alors une correspondance entre Ω et $\hat{G}$ en associant à chaque orbite $\omega \in \Omega$ les classes des représentations irréductibles de G obtenues à partir d'éléments f de ω. Kirillov ([4]) a annoncé que cette correspondance est une bijection si G est complètement résoluble, et l'a montré lorsque G est nilpotent. Nous montrons que cette propriété subsiste dans le cas général.

Théorème. — *Soient :*

— G *un groupe exponentiel simplement connexe;*

— $\mathfrak{g}$ *son algèbre de Lie et* $\mathfrak{g}^*$ *l'espace vectoriel dual;*

— *Ω l'ensemble des* G-*orbites de* $\mathfrak{g}^*$

— $\hat{G}$ *le dual de* G.

Alors :

(i) *Toute représentation irréductible de* G *est équivalente à une représentation obtenue à partir d'un élément f de* $\mathfrak{g}^*$.

(ii) *Pour tout* $f \in \mathfrak{g}^*$, *il existe des représentations irréductibles de* G *obtenues à partir de f.*

(iii) *Toutes les représentations irréductibles de* G *obtenues à partir d'éléments f d'une orbite fixée* ω *sont équivalentes.*

(iv) *Si deux représentations irréductibles* U *et* U' *de* G *obtenues à partir d'éléments f, f' de* $\mathfrak{g}^*$ *sont équivalentes, alors f et f' sont sur une même orbite.*

(v) *Il existe une bijection canonique de* Ω *sur* $\hat{G}$: *elle associe à chaque orbite* $\omega \in \Omega$ *la classe des représentations irréductibles de* G *obtenues à partir des éléments de* ω.

Indications sur la démonstration. — Il résulte de ([2]) que toute représentation irréductible de G est monomiale, ce qui montre (i). Par ailleurs, (v) résulte de (i), (ii), (iii) et (iv). On montre (ii), (iii) et (iv) par récurrence sur la dimension de G. Soient $(ii)_G$ [resp. $(iii)_G$, $(iv)_G$] l'assertion que (ii) [resp. (iii), (iv)] est vraie pour G fixé; $(ii)_n$ [resp. $(iii)_n$, $(iv)_n$] l'assertion que $(ii)_G$ [resp. $(iii)_G$, $(iv)_G$] est vraie si $\dim G < n$, n étant un entier fixé ≥ 2. Les assertions $(ii)_G$, $(iii)_G$ et $(iv)_G$ sont trivialement vérifiées si G est commutatif. Par suite $(ii)_2$, $(iii)_2$ et $(iv)_2$ sont vraies. Nous supposerons donc que $(ii)_n$, $(iii)_n$ et $(iv)_n$ sont vraies, que $\dim G = n$, et que G n'est pas commutatif : il nous suffira de vérifier $(ii)_G$, $(iii)_G$ et $(iv)_G$.

Notons C (resp. $\mathfrak{c}$) le centre de G (resp. $\mathfrak{g}$) et, pour $f \in \mathfrak{g}^*$, notons $\mathfrak{H}(f)$ la partie de $S(f)$ formée des algèbres h telles que $U^{f,h}$ soit irréductible. Le groupe G agit dans $\mathfrak{g}$ et $\mathfrak{g}^*$. Pour $x \in \mathfrak{g}$, $f \in \mathfrak{g}^*$, $\sigma \in G$, notons x^σ (resp. f^σ) le transformé de x (resp. f) par σ. Alors f^σ est défini par l'égalité $f^\sigma(x) = f(x^\sigma)$ pour tout $x \in \mathfrak{g}$. Si $k \subset \mathfrak{g}$, notons k^σ l'ensemble des x, pour $x \in k$; si $k \in S(f)$, alors $k^\sigma \in S(f^\sigma)$. Distinguons trois cas. Disons que G est de *genre A* si $\dim \mathfrak{c} > 1$. Disons que G est de *genre B* si $\dim \mathfrak{c} \leq 1$ et si $\mathfrak{g}$ possède des idéaux $\mathfrak{p} \neq 0$ tels que $\mathfrak{p} \cap \mathfrak{c} = 0$; notons alors $\mathfrak{a}$ un idéal de dimension minimum parmi de tels idéaux et $\mathfrak{g}_0$ le centralisateur de $\mathfrak{a}$; appelons $\mathfrak{a}$-*réguliers* ou, simplement, *réguliers* les $f \in \mathfrak{g}^*$ tels que $f|\mathfrak{a} \neq 0$. Alors $\mathfrak{a}$ est commutatif, $\dim \mathfrak{a} = 1$ ou 2, $\exp \mathfrak{a}$ est régulièrement plongé dans G au sens de ([3]), et $\exp \mathfrak{g}_0$ est le stabilisateur de $\chi(f, \mathfrak{a})$ lorsque f est régulier. Disons que G est de *genre C* si $\dim \mathfrak{c} = 1$ et si tout idéal $\neq 0$ de $\mathfrak{g}$ contient $\mathfrak{c}$; notons alors $\mathfrak{b}$ un idéal de dimension minimum parmi les idéaux $\neq \mathfrak{c}$ contenant $\mathfrak{c}$; alors ([2]) $\mathfrak{b}$ est commutatif, $\dim \mathfrak{b} = 2$ ou 3 et $\exp \mathfrak{b}$ est régulièrement plongé dans G; appelons *réguliers* les $f \in \mathfrak{g}^*$ tels que $f|\mathfrak{c} \neq 0$ et notons $\mathfrak{g}(f)$ le transporteur de $\mathfrak{b} \cap \operatorname{Ker} f$ dans lui-même; si f est régulier, alors $\mathfrak{g}(f) \neq \mathfrak{g}$ et $\exp \mathfrak{g}(f)$ est le stabilisateur de $\chi(f, \mathfrak{b})$.

Preuve de $(\mathrm{ii})_G$. — Il s'agit de montrer que $\mathfrak{H}(f) \neq \emptyset$ quel que soit $f \in \mathfrak{g}^*$. On se ramène d'abord à vérifier que $\mathfrak{H}(f) \neq \emptyset$, seulement lorsque G est de genre B ou C et que f est régulier. Si G est de genre B et si f est régulier, posons $f_0 = f \mid \mathfrak{g}_0 \in (\mathfrak{g}_0)^*$. D'après $(\mathrm{ii})_n$, il existe $h \in \mathfrak{H}(f_0)$. Comme $\mathfrak{a}$ est dans le centre de $\mathfrak{g}_0$, on a $h \supset \mathfrak{a}$. Comme exp $\mathfrak{g}_0$ est le stabilisateur de $\chi(f, \mathfrak{a})$, il résulte alors de (3) que $h \in \mathfrak{H}(f)$. Si G est de genre C et si f est régulier, posons $f_0 = f \mid \mathfrak{g}(f) \in (g(f))^*$. D'après $(\mathrm{ii})_n$, il existe $h \in \mathfrak{H}(f_0)$; on montre alors que $h \supset \mathfrak{b}$ et, comme exp $\mathfrak{g}(f)$ est le stabilisateur de $\chi(f, \mathfrak{b})$, on conclut comme ci-dessus que $h \in \mathfrak{H}(f)$.

Preuve de $(\mathrm{iii})_G$. — Si $f \in \mathfrak{g}^*$ et $h \in \mathfrak{H}(f)$, alors, pour tout $\sigma \in G$, on a

$$U^{f,h} \simeq U^{f^\sigma, h^{\sigma-1}}.$$

On en déduit que $(\mathrm{iii})_G$ équivaut à l'assertion :

$(\mathrm{A})_G$ Quels que soient $f \in \mathfrak{g}^*$, $h \in \mathfrak{H}(f)$ et $h' \in \mathfrak{H}(f)$, on a

$$U^{f,h} \simeq U^{f,h'}.$$

On énonce de même de manière évidente une assertion $(\mathrm{A})_n$ équivalente à $(\mathrm{ii})_n$.

On montre d'abord que si $f \in \mathfrak{g}^*$, si h et $h' \in \mathfrak{H}(f)$, et s'il existe un idéal $\mathfrak{p} \neq 0$ tel que $f \mid \mathfrak{p} = 0$ et $h \supset \mathfrak{p}$ et $h' \supset \mathfrak{p}$, alors $U^{f,h} \simeq U^{f,h'}$, ce qui permet de se ramener au cas où G est de genre B ou C et où f est régulier. On établit alors l'existence, pour f régulier, d'une sous-algèbre $\mathfrak{g}_f \neq \mathfrak{g}$ ayant la propriété suivante : si $h \in \mathfrak{H}(f)$, il existe $h' \in \mathfrak{H}(f)$ tel que $U^{f,h} \simeq U^{f,h'}$ et $h' \subset \mathfrak{g}_f$. [Si G est de genre B, on a $\mathfrak{g}_f = \mathfrak{g}_0$; si G est de genre C, on a $\mathfrak{g}_f = \mathfrak{g}(f)$.] Si donc f est régulier, et si $h_1 \in \mathfrak{H}(f)$ et $h_2 \in \mathfrak{H}(f)$, il existe $h'_1 \in \mathfrak{H}(f)$ et $h'_2 \in \mathfrak{H}(f)$ tels que

$$U^{f,h_1} \simeq U^{f,h'_1}, \qquad U^{f,h_2} \simeq U^{f,h'_2},$$

et

$$h'_1 \subset \mathfrak{g}_f \quad \text{et} \quad h'_2 \subset \mathfrak{g}_f.$$

Posant $f_0 = f \mid \mathfrak{g}_f \in (\mathfrak{g}_f)^*$, il résulte alors de $(\mathrm{A})_n$ que les représentations U^{f_0,h'_1} et U^{f_0,h'_2} de exp $\mathfrak{g}_f$ sont équivalentes. Il en résulte (3) que $U^{f,h'_1} \simeq U^{f,h'_2}$ et donc $U^{f,h_1} \simeq U^{f,h_2}$.

Preuve de $(\mathrm{iv})_G$. — Il s'agit de vérifier que si $f, f' \in \mathfrak{g}^*$, si $h \in \mathfrak{H}(f)$ et $h' \in \mathfrak{H}(f)$, et si $U^{f,h} \simeq U^{f,h'}$, alors il existe $\sigma \in G$ tel que $f' = f^\sigma$. On se ramène d'abord à vérifier cette assertion lorsque G est de genre B ou C et que f et f' sont réguliers. On montre ensuite l'existence d'un couple $(\mathfrak{m}, \mathfrak{n})$ d'idéaux commutatifs non nuls de $\mathfrak{g}$ tels que :

— $\mathfrak{n} \subset \mathfrak{m}$ et exp $\mathfrak{m}$ est régulièrement plongé dans G;

— si $f \in \mathfrak{g}^*$ et $f \mid \mathfrak{n} \neq 0$, et si H$(f)$ désigne le stabilisateur de $\chi(f, \mathfrak{m})$, alors :

(1) H(f) est fermé connexe et dim H$(f) <$ dim G;

(2) si $h(f)$ désigne l'algèbre de Lie de H(f), alors il existe $h \in \mathfrak{H}(f)$ tel que $h \supset \mathfrak{m}$ et $h \subset h(f)$;

(3) l'orbite de f contient tous les éléments de $\mathfrak{g}^*$ prolongeant $f|h(f)$ ($\mathfrak{m} = \mathfrak{n} = \mathfrak{a}$ si G est de genre B; $\mathfrak{m} = \mathfrak{b}$ et $\mathfrak{n} = \mathfrak{c}$ si G est de genre C). Soient donc f, f' réguliers, $h \in \mathfrak{H}(f)$ et $h' \in \mathfrak{H}(f')$ tels que $U^{f,h} \simeq U^{f',h'}$. On montre d'abord qu'il existe $\sigma \in G$ tel que $f^\sigma | \mathfrak{m} = f' | \mathfrak{m}$, ce qui ramène au cas où

$$\chi(f, \mathfrak{m}) = \chi(f', \mathfrak{m}); \qquad h(f) = h(f'); \qquad H(f) = H(f').$$

On peut alors, d'après (3) et (iii), supposer $h \supset \mathfrak{m}$, $h' \supset \mathfrak{m}$, $h \subset h(f)$ et $h' \subset h(f)$. Il résulte alors de ([3]) que les représentations $U^{f|h(f),h}$ et $U^{f'|h(f),h'}$ de $H(f)$ sont équivalentes. On peut alors, d'après (1) appliquer $(\text{iv})_n$: il existe $\sigma_1 \in H(f)$ tel que

$$f' | h(f) = (f | h(f))^{\sigma_1} = f^{\sigma_1} | h(f).$$

La propriété (2) implique alors que f et f' sont sur une même orbite.

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) M. Saitô, *Sur certains groupes de Lie résolubles* (*Scientifics papers of the College of General Education University of Tokyo*, 7, 1957, p. 1-11).

([2]) O. Takenouchi, *Math. J. Okayama Univ.*, 6, n° 2, 1957, p. 171-179.

([3]) G. W. Mackey, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 101-139.

([4]) A. A. Kirillov, *Usp. matem. Nauk*, 17, n° 4, 1962, p. 57-110.

TOPOLOGIE. — *Les propriétés ergodiques des transformations qui conservent la mesure.* Note (*) de M. **Octav Onicescu**, transmise par M. Maurice Fréchet.

On montre que les propriétés ergodiques des transformations T^{-1} qui conservent la mesure sur une σ-algèbre de Boole $\{\Omega, \mathfrak{M}\}$ sont mises en évidence par l'expression de la limite ergodique

(1) $$L(\omega; \varpi) = \lim_{n \to \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} \mathfrak{M}(T^{-j}\omega \cap \varpi)$$

dont nous avons démontré l'existence et l'invariance par T^{-1} dans une Note antérieure (¹) (le théorème respectif est d'ailleurs équivalent à celui de Birkhoff dans le cas où Ω est un corps de parties d'un espace S).

1. Le cas où la limite (1) est une fonction somme simple est particulièrement expressif. On aura alors

(2) $$L(\omega; \varpi) = \sum_{k=1}^{N} a_k \mathfrak{M}(\omega \cap \theta_k),$$

où $\theta(\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_N)$ est une partition propre

$$\left[\theta_j \cap \theta_k = \emptyset, \quad P(\theta_k) \neq 0, \quad \sum_{k=1}^{N} P(\theta_k) = 1\right]$$

et irréductible de l'élément total E et les coefficients a_k sont positifs et différents entre eux [sans quoi l'expression (2) ne serait pas irréductible].

Si nous exprimons à la fois l'invariance de $L(\omega; \varpi)$ et celle de la mesure par T^{-1}, il en résulte

$$\sum_{k=1}^{N} a_k \mathfrak{M}(T^{-1}\omega \cap T^{-1}\theta_k) = \sum_{k=1}^{N} a_k \mathfrak{M}(T^{-1}\omega \cap \theta_k)$$

quel que soit ω. De cette identité et de l'unicité (²) de la représentation (2) découle l'invariance des θ_k

$$T^{-1}\theta_k = \theta_k \qquad (k = 1, 2, \ldots, N).$$

Comme conséquence, on a d'abord l'égalité

$$L(\theta_k; \varpi) = \mathfrak{M}(\theta_k \cap \varpi)$$

qui résulte de (1) et ensuite, d'après (2), les expressions des coefficients a^{γ} par des mesures conditionnées

(3) $$a_k = \frac{L(\theta_k; \varpi)}{\mathfrak{M}(\theta_k)} = \mathfrak{M}_{\theta_k}(\varpi).$$

Comme, d'après ces formules, on a

$$a_k(\varpi' \cup \varpi'') = a_k(\varpi') + a_k(\varpi'') \quad \text{pour tout } k$$

et, en même temps,

$$L(\omega; \varpi' \cup \varpi'') = L(\omega; \varpi') + L(\omega; \varpi''),$$

quand $\varpi' \cap \varpi'' = \emptyset$, il s'ensuit que la partition θ ne dépend pas de T^{-1} dont dépendent seulement les coefficients a_k.

Les éléments θ_k *et leurs différentes réunions constituent les seuls invariants par* T^{-1}. Supposons, en effet, que α soit invariant par T^{-1}. Il en sera de même pour $\alpha_k = \theta_k \cap \alpha$. On aura alors à la fois, d'après (1),

$$L(\alpha_k; \varpi) = \mathfrak{M}(\alpha_k \cap \varpi) = \mathfrak{M}(\alpha_k)\, \mathfrak{M}_{\alpha_k}(\varpi)$$

et, d'après (2) et (3),

$$L(\alpha_k; \varpi) = \frac{\mathfrak{M}(\theta_k \cap \varpi)}{\mathfrak{M}(\theta_k)} \mathfrak{M}(\alpha_k) = \mathfrak{M}_{\theta_k}(\varpi)\, \mathfrak{M}(\alpha_k).$$

L'égalité des deux valeurs de $L(\alpha_k; \varpi)$ nous montre

$$\text{ou bien } \mathfrak{M}(\alpha_k) = 0, \qquad \text{ou bien } \mathfrak{M}_{\alpha_k}(\varpi) = \mathfrak{M}_{\theta_k}(\varpi),$$

quel que soit ϖ. Cela nous montre que α est, en mesure, ou bien égal à quelque θ_k, ou bien égal à une de leurs réunions.

La proposition précédente met en relief les caractéristiques ergodiques et invariantes à la fois de la transformation T^{-1}, dans le cas où la limite (1) est une fonction somme simple.

2. Dans le cas général, nous savons [2] que $L(\omega; \varpi)$ est, comme toute fonction somme, susceptible d'une représentation canonique, dont nous donnons directement l'expression, qui généralise (2),

$$(4) \qquad L(\omega; \varpi) = \sum_{k \in I} \mathfrak{M}_{\theta_k}(\varpi)\, \mathfrak{M}(\omega \cap \theta_k) + \int_{E_0} \mathfrak{M}_{d\theta}(\varpi)\, \mathfrak{M}(\omega \cap d\theta).$$

Dans cette expression I est un ensemble dénombrable ou fini d'indices correspondants aux invariants θ_k absolus (atomes) ou en mesure (quasi-atomes) par T^{-1}, E_0 est le nuclé continu $\left(E_0 = E - \bigcup_{k \in I} \theta_k\right)$ de E, invariant par T^{-1} mais indéfiniment décomposable en parties invariantes et de masses finies et l'intégrale représente la limite, pour $n \to \infty$, des sommes telles que

$$s_n = \sum_{j=1}^{n} \mathfrak{M}_{\alpha_j}(\varpi)\, \mathfrak{M}(\omega \cap \alpha_j)$$

où $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ constituent les éléments d'une partition du nuclé continu E_0 en parties de mesure $1/n\, \mathfrak{M}(E_0)$.

On peut donc donner le *théorème général* suivant :

Une transformation T^{-1}, *conservant la mesure sur la* σ*-algèbre de Boole à mesure finie* $\{\Omega, \mathfrak{M}\}$, *décompose l'élément total* E *en un ensemble de puissance finie ou dénombrable d'éléments invariants indécomposables*

absolus ou en mesure $\{0_k\}_{k \in I}$ *et un élément* E_0 *invariant, indéfiniment décomposable en parties de mesure finie et invariantes.*

Cette décomposition est identique à la décomposition unique donnée par l'expression canonique de la fonction somme L (ω; ϖ) *représentée par la limite* (1).

3. D'après ce théorème, on doit attribuer un caractère ergodique à chaque transformation T^{-1} et ce caractère est précisé par la décomposition prévue par le théorème général.

Quelques cas particuliers nous semblent spécialement intéressants : D'abord le cas où E est le seul invariant par T^{-1}, ensuite celui, déjà traité ici où E se décompose en un nombre fini ou infini d'éléments invariants indécomposables et puis le cas où $E_0 = E$.

Dans le premier cas, nous dirons que T^{-1} est « complètement ergodique » ou même, tout simplement « ergodique », comme on l'appelle d'habitude. Dans le second cas T^{-1} sera « relativement ergodique » (par rapport à chacune des parties invariantes). Pour le premier cas, qui est aussi le plus important, nous pouvons énoncer le théorème spécial déjà connu.

La condition nécessaire et suffisante pour que T^{-1} soit ergodique (E unique invariant par T^{-1}) est exprimée par l'égalité

$$L(\omega; \varpi) = \mathfrak{M}(\varpi)\,\mathfrak{M}(\omega). \tag{5}$$

Ce théorème est une particularisation du théorème général si nous supposons $E_0 = \emptyset$, $I \equiv 1$. Mais une démonstration directe spécifique nous semble pourtant utile.

Supposons donc que α soit invariant par T^{-1} et que (5) soit vérifiée pour chaque ϖ. D'après (1), on aura $L(\alpha) = \mathfrak{M}(\alpha \cap \varpi)$ et, d'après (5), on aura

$$L(\alpha; \varpi) = \mathfrak{M}(\varpi)\,\mathfrak{M}(\alpha).$$

Il s'ensuit donc que

$$\mathfrak{M}(\alpha \cap \varpi) = \mathfrak{M}(\varpi)\,\mathfrak{M}(\alpha) \quad \text{pour chaque } \varpi,$$

ce qui est absurde, sauf si $\alpha = E$, en mesure. La condition (5) est donc suffisante. Qu'elle soit nécessaire il résulte du fait que si L (ω; ϖ) aurait une autre des formes possibles, il y en aurait plusieurs invariants.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) O. ONICESCU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2761.
(2) O. ONICESCU, *Bull. Math. Soc. Sc. Math. Phys. R. P. R.*, 351, 1959, p. 77-91.
(3) P. R. HALMOS, *Lectures on ergodic theory*, Tokyo, 1956.
(4) P. R. HALMOS, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 67, 1961, p. 70-80.
(5) V. A. ROHLIN, *D. A. N.* (en russe), 60, 1948, p. 349.
(6) J. OXTOBY, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 58, 1952, p. 116.

(*Bucuresti, strada Rozelor* 9, *raion Lenin, Romania.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème de compacité.*
Note (*) de M. **Jean-Pierre Aubin**, présentée par M. Jean Leray.

L'étude d'équations aux dérivées partielles (en particulier *non linéaires*) conduit, connaissant des estimations *a priori* de la solution, à des problèmes du type suivant : Si $U_n(t) \to 0$ dans $L^{P_0}(A_0)$ *faible*, $dU_n/dt \to 0$ dans $L^{P_1}(A_1)$ *faible*, quand peut-on affirmer que U_n converge *fortement* dans un espace de fonctions à valeurs dans un espace intermédiaire entre A_0 et A_1 ? Nous énonçons ici une première réponse à ce problème.

Donnons-nous deux espaces de Banach A_0 et A_m, $A_0 \subset A_m$ avec une topologie plus fine.

Nous entendrons par $W = W^{(m)}(P_0, A_0; P_m, A_m)$ $(1 < P_0, P_m \leq \infty)$ l'espace des (classes de) fonctions $t \in [0, T] \to u(t)$ telles que

$$(1) \qquad u \in L^{P_0}(0, T; A_0); \qquad D^m u = u^{(m)}(t) \in L^{P_m}(0, T; A_m) \quad (^1)$$

muni de la norme

$$(2) \qquad \| u \|_W = \max(\| u \|_{L^{P_0}(A_0)}, \| D^m u \|_{L^{P_m}(A_m)}).$$

Rappelons (²) que, pour cette norme, W est un espace de Banach dans lequel $\mathcal{C}^{(m)}(0, T; A_0)$ est dense; l'application

$$u \in \mathcal{C}^{(m)}(A_0) \cap W \to u^{(j)}(t)$$

se prolonge à W et applique ce dernier espace sur [(²), (³)]

$$(3) \qquad T_j = T_j^{(m)}(P_0, 0, A_0; P_m, 0, A_m) = S\left(P_0, \frac{1}{P_0} + j, A_0; P_m, \frac{1}{P_m} + j - m; A_m\right).$$

Il en résulte que $D^j u$ est une fonction continue à valeurs dans T_j, donc dans A_m.

Nous nous donnons enfin un espace B avec

$$(4) \qquad A_0 \subset B \subset A_m$$

(les inclusions étant algébriques et topologiques) et nous posons le

Problème. — *Supposons l'application* $D^j : u \to D^j u$ *définie et continue de* W *dans un espace* $L^p(B)$. *Sous quelles conditions cette application est-elle compacte ?*

Nous verrons que, parmi celles-ci, il faudra « élargir » $L^p(B)$, soit en « élargissant » l'espace B, soit, si besoin est, en « élargissant » L^p. Les théorèmes suivants s'appuieront essentiellement sur le

Lemme. — *Supposons l'injection de* A_0 *dans* A_m *compacte. Si* $0 \leq j \leq m-1$, *l'application* D^j *est compacte de* W *dans* $\mathcal{C}(0, T; A_m)$.

Il suffit de démontrer le lemme pour $j = m - 1$. Fixons t dans [0, T]. Si u parcourt un ensemble borné H de W, $D^{m-1} u(t)$ parcourt un borné de T_{m-1}, donc un ensemble relativement compact de A_m, puisque, l'injection

de A_0 dans A_m étant compacte, celle de T_{m-1} dans A_m l'est également ([3]). On remarque ensuite (par l'inégalité de Hölder) que

$$(5)\qquad \| u^{(m-1)}(t) - u^{(m-1)}(t') \|_{A_m} \leq C \| u^{(m)} \|_{L^{p_m}(A_m)} | t - t' |^{1-\frac{1}{p_m}},$$

ce qui entraîne que $D^{m-1} u$ décrit une famille équicontinue de $\mathcal{C}(0, T; A_m)$ lorsque $u \in H$. Le théorème d'Ascoli permet de conclure alors le lemme, dont nous déduisons le

Théorème 1. — *Supposons l'application* D^j *définie et continue de* W *dans* $L^p(B)$, *j fixé*, $0 \leq j \leq m-1$. *Si* $\hat{B}$ *est tel que*

$$(6)\qquad B \subset \hat{B} \subset A_m,$$

l'injection de B *dans* $\hat{B}$ *étant compacte, alors* D^j *est une application compacte de* W *dans* $L^p(B)$.

L'injection de B dans $\hat{B}$ étant compacte, on peut associer à tout $\varepsilon > 0$ une constante $C(\varepsilon)$ telle que, si $u \in W$, on ait p. p. en t [*cf.* ([1])]

$$(7)\qquad \| u^{(j)}(t) \|_{\hat{B}} \leq \varepsilon \| u^{(j)}(t) \|_B + C(\varepsilon) \| u^{(j)}(t) \|_{A_m}.$$

D'où, en prenant la norme de (7) dans L^p

$$\| u^{(j)} \|_{L^p(B)} \leq \varepsilon \| u^{(j)} \|_{L^p(B)} + C(\varepsilon) \| u^{(j)} \|_{L^p(A_m)}.$$

Le théorème est alors prouvé, en remarquant que si u_n est une suite faiblement convergente de W, $D^j u_n$ converge faiblement dans $L^p(B)$ par hypothèse et fortement dans $L^p(A_m)$ d'après le lemme.

Nous aurons à utiliser maintenant le théorème sur les dérivées intermédiaires de ([5]), affirmant que si $u \in W$, alors $D^j u \in L^{p_j}(\mathcal{E}_j)$,

$$0 \leq j \leq m-1, \qquad \frac{1}{p_j} = \frac{1-\frac{j}{m}}{p_0} + \frac{\frac{j}{m}}{p_m}; \qquad \mathcal{E}_j = S\left(\infty, \frac{j}{m}; A_0, A_m\right),$$

en convenant que $\mathcal{E}_0 = A_0$. Nous sommes en mesure de démontrer le

Théorème 2. — *Supposons toujours l'application* D^j *définie et continue de* W *dans* $L^p(B)$, *j fixé*, $0 \leq j \leq m-1$, *avec*

$$(8)\qquad \mathcal{E}_j \subset B \subset A_m,$$

l'injection de $\mathcal{E}_j$ dans B étant compacte.

Alors :

a. Si $p = p_j$, *l'application* D^j *est compacte de* W *dans* $L^p(B)$;

b. Si $p > p_j$, *l'application* D^j *est compacte de* W *dans* $L^{p-\varepsilon}(B)$, $\varepsilon > 0$.

Posons, par exemple, $S_0 = S(q, \theta; \mathcal{E}_j, B)$ et rappelons ([3]) que si l'injection de $\mathcal{E}_j$ dans B est compacte, celle de S_0 dans B l'est également si $\theta < 1$. Si $u \in W$, on peut écrire p. p. en t

$$(9)\qquad \| u^{(j)}(t) \|_B \leq \varepsilon \| u^{(j)}(t) \|_{S_0} + C(\varepsilon) \| u^{(j)}(t) \|_{A_m},$$

on remarque alors que $L^{P_j}(\mathfrak{S}_j) \cap L^P(B) \subset L^{P_0}(S_0)$, avec

$$\frac{1}{P_0} = \frac{1-\theta}{P_j} + \frac{\theta}{P};$$

on choisit, si $P > P_j$, θ tel que $P_0 = P - \varepsilon$ et l'on prend alors la norme de (9) dans L^{P_0}. La démonstration se termine comme précédemment.

Si $P = P_j$, on peut poser $S_0 = \mathfrak{S}_j$ et intégrer (9) dans L^{P_j}.

Remarque 1. — Zaidmann (⁶) a démontré par d'autres méthodes le point *b* du théorème 2 pour $j = 0$.

Remarque 2. — Nous avons énoncé ces théorèmes dans le cadre où ils sont pratiquement utilisés dans l'étude des équations d'évolution non linéaires. Mais il est à remarquer que ces théorèmes se généralisent au cas où les fonctions de W dépendent de plusieurs variables.

D'autre part, ces théorèmes valent encore lorsque l'application D^j prend ses valeurs dans des espaces fonctionnels autres que $L^P(B)$. Par exemple, les espaces de fonctions continues à valeurs dans B, les « Banach Lattice » de Calderon [7], parmi lesquels on trouve les espaces L^P avec poids positifs, les espaces d'Orlicz, les espaces de Lorentz, etc.

Exemple. — Prenons $j = 0$ pour simplifier. On démontre que si $u \in W$, alors

$$u \in L^{P_0}(S(q, \theta; A_0, A_m)),$$

avec

$$0 < \theta_0 = \frac{\frac{1}{P_0}}{\frac{1}{P_0} - \frac{1}{P_m} + m} \qquad \text{et} \qquad P_0 = \frac{P_0}{1 - \frac{\theta}{\theta_0}}.$$

On déduit des théorèmes précédents que l'injection de W dans $L^{P_0 - \varepsilon}(S(q, \theta; A_0, A_m))$ est compacte.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(¹) La dérivée d'ordre m : $D^m u$ est prise au sens des distributions.

(²) J.-L. Lions, *Math. Scand.*, 9, 1961, p. 147-177.

(³) J.-L. Lions et J. Peetre, *Sur une classe d'espaces d'interpolation* (à paraître aux *Publ. Inst. Hautes Études*). L'espace de moyennes

$$S(P_0, \xi_0, A_0; P_1, \xi_1, A_1) = S(P_0, P_1, \theta; A_0, A_1), \qquad \text{avec } \theta = \frac{\xi_0}{\xi_0 - \xi_1} \quad (\xi_0, \xi_1 < 0)$$

est l'espace décrit par $\int_{-\infty}^{+\infty} u(t)\,dt$ lorsque

$$e^{\theta t} u \in L^{P_0}(A_0) \qquad \text{et} \qquad e^{(\theta-1)t} \in L^{P_1}(A_1) \qquad (1 \leq P \leq \infty).$$

(⁴) J.-L. Lions, *Équations différentielles-opérationnelles et problèmes aux limites*, Springer (collect. Jaune), 111, 1961, p. 59.

(⁵) J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4343.

(⁶) Zaidmann (sous presse). Ce théorème est démontré dans un article de L. Amério, à paraître aux *Ann. de Mat.*, 1963.

(⁷) Calderon, Conférences au Collège de France, décembre 1962.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les opérateurs d'onde pour des équations d'onde non linéaires indépendantes du temps.* Note (*) de M. **Walter Strauss**, transmise par M. Jean Leray.

L'existence des opérateurs d'onde et de leurs inverses est démontrée pour les équations de la forme $\square\varphi = q\varphi^3$, où q est une fonction indépendante du temps, non négative, bornée et petite à l'infini. Ce sont des opérateurs non linéaires définis dans un ensemble dense; ils conservent les intégrales d'énergie associées à ces équations.

On sait que le problème de Cauchy pour l'équation

(1) $$\square\varphi = q\varphi^3,$$

où q est une fonction non négative et bornée sur R^3, est bien posé [(1), (4)]. On se donne des données de Cauchy réelles, v, d'énergie finie, à l'instant $t = 0$; elles définissent une solution φ_0 de l'équation d'onde $\square\varphi = 0$; on construit la solution de (1) qui a $\varphi_0|_{t=s}$ pour données de Cauchy à l'instant $t = s$; on nomme $w(s)$ la valeur de cette solution à l'instant $t = 0$. On va démontrer que, si le coefficient q vérifie certaines conditions, $w(s)$ converge au sens de la norme d'énergie lorsque $s \to \pm\infty$. Plus précisément, on considère le laplacien comme étant un opérateur auto-adjoint Δ dans l'espace $L_2(R^3)$ et l'on note $\mathcal{H}$ l'espace de Hilbert qui est la somme directe du domaine de définition de $(-\Delta)^{1/2}$ et de $L_2(R^3)$. Alors les solutions de l'équation d'onde et l'équation (1), à données de Cauchy à l'instant s dans $\mathcal{H}$, sont données à l'instant t par des propagateurs respectifs $\{U_0(t, s)\}$ et $\{U_1(t, s)\}$, ces $U_k(t, s)$ étant des transformations de $\mathcal{H}$ dans $\mathcal{H}$.

Définition. — Les opérateurs d'onde sont définis par

$$w(s) = U_1(0, s)\,U_0(s, 0)\,v; \qquad W_\pm v = \lim w(s) \qquad (s \to \pm\infty);$$
$$w_1(s) = U_0(0, s)\,U_1(s, 0)\,v; \qquad W'_\pm v = \lim w_1(s) \qquad (s \to \pm\infty);$$

pour $v \in \mathcal{H}$, pourvu que ces limites existent fortement dans $\mathcal{H}$.

Soit $\mathcal{D}$ l'ensemble, dense dans $\mathcal{H}$, des paires de fonctions indéfiniment différentiables à support compact. Soit $\mathcal{C}_k$ l'ensemble des vecteurs v dans $\mathcal{H}$ tels que les $U_k(t, 0)v$ s'annulent dans un cône avancé $\{|x| < t + t_0\}$, t_0 quelconque $(k = 0, 1)$. Alors $\mathcal{D} \subset \mathcal{C}_0$.

Théorème 1. — *$W_\pm v$ existe pour tout $v \in \mathcal{D}$ sous les conditions :*

(2) $$q(x) \leq q_1(|x|) \qquad (x \in R^3), \qquad q_1 \text{ bornée et non croissante;}$$

et pour tout $\alpha > 0$,

$$\int_1^\infty \exp\left[\alpha \int_0^r q_1(s)\,ds\right] q_1(r)\, r^{-2}\,dr < \infty.$$

Théorème 2. — *W_+ est défini dans $\mathcal{C}_0$; W'_+ dans $\mathcal{C}_1$; W_+ transforme $\mathcal{C}_0$ injectivement sur $\mathcal{C}_1$; et $W'_+ = W_+^{-1}$ dans $\mathcal{C}_1$; si l'on suppose (2) et q_1 intégrable. De même pour W_- et W'_-.*

En définissant l'opérateur V dans $\mathcal{H}$ par $V[\varphi, \psi] = [0, -q\varphi^3]$, les théorèmes 1 et 2 sont démontrés à partir des identités

$$(3) \qquad w(r) - w(s) = -\int_s^r [U_1(0,t)]_{U_0(t,0)v} V(U_0(t,0)v)\,dt$$

et

$$w_1(r) - w_1(s) = \int_s^r U_0(0,t) V(U_1(t,0)v)\,dt,$$

où $[A]_y$ signifie la dérivée de l'opérateur A au point y. D'après le théorème ci-dessous, les $W'_\pm$ aussi sont définis dans un ensemble dense de $\mathcal{H}$.

On prouve d'abord le

LEMME. — *Si $\partial q/\partial |x| \leq 0$ et si φ est une solution réelle de* (1) *à données dans $\mathcal{D}$, alors*

$$\int q\varphi^4\,dx \quad \text{et} \quad \int_{|x|<\frac{|t|}{2}} \left[|\operatorname{grad}\varphi|^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)^2 \right] dx$$

sont $O(t^{-2})$ *lorsque* $|t| \to \infty$ ([5]).

THÉORÈME 3. — W'_+v *existe pour tout* $v \in \mathcal{D}$ *si l'on suppose* (2), q_1 *intégrable,* $\partial q/\partial |x| \leq 0$, *et* $q^{-11/3}|\operatorname{grad} q|^4$ *intégrable dans* R^3.

THÉORÈME 4. — *Soit, pour* $v = [\varphi, \psi] \in \mathcal{H}$,

$$E_0(v) = |v|^2 \qquad \text{et} \qquad E_1(v) = |v|^2 + \frac{1}{2}\int q\varphi^4\,dx.$$

Supposons (2) *valable et* q_1 *intégrable; alors*

$$E_1(W_+v) = E_0(v) \quad \text{pour } v \in \mathcal{A}_0 \qquad \text{et} \qquad E_0(W'_+w) = E_1(w) \quad \text{pour } w \in \mathcal{A}_1.$$

Si l'on suppose les hypothèses du théorème 3, *alors* $E_0(W'_+w) = E_1(w)$ *pour* $w \in \mathcal{D}$. *De même pour* W_- *et* W'_-.

Les hypothèses ci-dessus sur le coefficient q peuvent être légèrement affaiblies et le domaine $\mathcal{D}$ peut être agrandi. De plus, les théorèmes 1 à 3 sont également valables pour un coefficient q qui dépend du temps ainsi que de l'espace, si l'on remplace la condition (2) par la définition

$$q_1(t) = \sup_{|x| \geq |t|} q(x, t),$$

et si l'on suppose, en outre, que $(\operatorname{sign} t)(\partial q/\partial t) \leq 0$ pour $|t|$ grand. Des cas plus simples où q est petit à l'infini comme fonction de t, ont été déjà traités [([2]) à ([4])]. On remarque que l'équation (3) est valable très généralement pour des propagateurs non linéaires dans un espace de Banach. Les détails paraîtront séparément.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) K. JÖRGENS, *Math. Z.*, 77, 1961, p. 295-308.
([2]) W. A. STRAUSS, *Trans. Amer. Math. Soc.* (sous presse).
([3]) F. E. BROWDER et W. A. STRAUSS, *Pac. J. Math.* (sous presse).
([4]) I. E. SEGAL, *Ann. Math.* (sous presse).
([5]) W. A. STRAUSS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2749.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Inf-convolution des fonctions numériques sur un espace vectoriel* ([1]). Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit E un espace vectoriel sur le corps des réels; soient f et g deux fonctions définies sur E, à valeurs dans $\overline{\mathbf{R}} = [-\infty, +\infty]$. Pour tout $x \in \mathrm{E}$ on construit la fonction

$$x \to (f \,\square\, g)(x) = \inf_{u+v=x} [f(u) + g(v)].$$

L'inf est pris sur l'ensemble des couples $(u, v) \in \mathrm{E} \times \mathrm{E}$ tels que $u + v = x$ *et tels que la somme* $f(u) + g(v)$ *soit définie*, c'est-à-dire n'affecte pas la forme $\infty - \infty$ (si cet ensemble est vide, l'inf vaut $+\infty$). Nous appelons *inf-convolution* la loi de composition $(f, g) \to f \,\square\, g$, visiblement commutative, ainsi définie dans $\overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{E}}$; cette loi est *associative*. Si, pour un x, l'inf de la définition ci-dessus est un *minimum*, nous disons que l'inf-convolution est *exacte* au point x.

Exemple 1. — Soit A une partie de E; notons ψ_{A} *la fonction indicatrice* de A [c'est-à-dire $\psi_{\mathrm{A}}(x) = 0$ si $x \in \mathrm{A}$, $\psi_{\mathrm{A}}(x) = +\infty$ si $x \notin \mathrm{A}$]. B étant de même une partie de E, la fonction $\psi_{\mathrm{A}} \,\square\, \psi_{\mathrm{B}}$ est la fonction indicatrice de l'ensemble somme A + B.

Exemple 2. — Si E est muni d'une distance invariante par translation, notons $\delta(x)$ la distance de x à l'origine. Alors $(\psi_{\mathrm{A}} \,\square\, \delta)(x)$ est la distance de x à l'ensemble A.

Exemple 3. — Soit $a \in \mathrm{E}$; on note ψ_a la fonction indicatrice de l'ensemble $\{a\}$. Alors, pour toute $f \in \overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{E}}$, la fonction $f \,\square\, \psi_a$ est la fonction $x \to f(x - a)$, translatée de f. En particulier, ψ_0, fonction indicatrice de l'origine, est *élément neutre* pour l'inf-convolution.

2. Nous disons qu'une fonction $f \in \overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{E}}$ est convexe (resp. *concave*) si elle vérifie l'inégalité classique de la convexité (resp. l'inégalité inverse) *toutes les fois que celle-ci a un sens*, c'est-à-dire ne comporte pas l'indétermination $\infty - \infty$.

Si f ou g est concave, la fonction $f \,\square\, g$ est aussi concave.

Si les deux fonctions f et g sont convexes, $f \,\square\, g$ est convexe.

Soit $\lambda > 0$ une constante; notons $f^{(\lambda)}$ la fonction $x \to \lambda f(x/\lambda)$. L'opération $^{(\lambda)}$ est distributive par rapport à l'inf-convolution. En outre, si $\mu > 0$ est une autre constante et *si f est convexe*,

$$f^{(\lambda)} \,\square\, f^{(\mu)} = f^{(\lambda+\mu)}.$$

Ainsi la loi de composition interne $(f, g) \to f \,\square\, g$ et la loi externe $(\lambda, f) \to f^{(\lambda)}$ munissent l'ensemble des fonctions numériques convexes sur E d'une structure de *cône convexe abstrait*.

3. On suppose maintenant que E est *un espace vectoriel topologique*. Si l'une des fonctions f et g est semi-continue supérieurement, il en est de même de la fonction $f \square g$.

Pour obtenir des cas usuels de semi-continuité inférieure, nous devons introduire la notion suivante : on dira qu'une fonction $f \in \overline{\mathbf{R}}^E$ est *inf-compacte* si, pour tout nombre fini k, l'ensemble $\{x \in E / f(x) \leq k\}$ est compact (éventuellement vide).

Alors, si f est inf-compacte, à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$ et si g est semi-continue inférieurement, bornée inférieurement, la fonction $f \square g$ est semi-continue inférieurement, bornée inférieurement et l'inf-convolution est *exacte* en tout point.

Si la topologie de E est séparée, l'ensemble des fonctions inf-compactes sur E, à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$, est stable par inf-convolution et pour ces fonctions l'inf-convolution est *exacte* en tout point.

4. Soit C une partie conique convexe de E (de sommet o, non nécessairement pointée). L'ensemble des fonctions numériques ayant la valeur $+\infty$ hors de C est stable par inf-convolution. A chacune des ces fonctions s'associe biunivoquement sa restriction à C : l'inf-convolution définit ainsi une loi de composition dans $\overline{\mathbf{R}}^C$. On munit C de la topologie induite par E et l'on trouve :

Si le cône C est à *base compacte* et pointé, l'inf-convolution dans $\overline{\mathbf{R}}^C$ laisse stable l'ensemble des fonctions à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$ semi-continues inférieurement par rapport à C; elle est, pour ces fonctions, *exacte* en tout point.

L'inf-convolution dans $\overline{\mathbf{R}}^C$ laisse stable l'ensemble des fonctions semi-continues supérieurement par rapport à C si et seulement si C possède l'*additivité des ouverts* : « Quels que soient Ω et Ω', ouverts par rapport à C, l'ensemble $\Omega + \Omega'$ est ouvert par rapport à C ».

En particulier, si C est le *coin positif fermé* de $\mathbf{R}^n$, l'inf-convolution sur ce cône laisse stable l'ensemble des fonctions continues; elle est, pour ces fonctions, *exacte* en tout point.

5. L'espace vectoriel topologique réel E est maintenant supposé *localement convexe séparé*. Notons $\Gamma(E)$ l'ensemble (ordonné par l'ordre habituel de $\overline{\mathbf{R}}^E$) des fonctions numériques sur E qui sont *enveloppes supérieures de familles de fonctions affines continues*. On montre que cet ensemble est constitué des parties suivantes : 1° l'ensemble $\Gamma_0(E)$ des fonctions à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$, convexes, semi-continues inférieurement, non partout égales à $+\infty$; 2° la fonction constante $\omega_E = +\infty$; 3° la fonction constante $-\omega_E = -\infty$ (enveloppe supérieure de la famille vide).

Notons $f \odot g$ la Γ-*régularisée* de $f \square g$, c'est-à-dire *la plus grande fonction de* $\Gamma(E)$ *minorant* $f \square g$ (les paragraphes précédents fournissent des cas utiles où $f \odot g = f \square g$). On montre que la loi de composition interne,

$(f, g) \rightarrow f \odot g$, dite Γ-*convolution* et la loi externe $(\lambda, f) \rightarrow f^{(\lambda)}$ munissent $\Gamma(E)$ d'une structure de cône convexe abstrait que nous notons $[\Gamma(E), \odot]$. Si l'on pose la convention $\omega_E + (-\omega_E) = -\omega_E$, l'addition ordinaire définit sur ce même ensemble, avec la multiplication ordinaire par les constantes positives, une autre structure de cône convexe abstrait, notée $[\Gamma(E), +]$.

6. Soient alors F et G deux espaces vectoriels topologiques réels, localement convexes séparés, *en dualité*. A toute $f \in \Gamma(F)$ on associe $f^* \in \Gamma(G)$, dite *fonction duale* de f,

$$f^*(y) = \sup_{x \in F} [\langle x, y \rangle - f(x)].$$

La fonction duale de f^* est f; cela définit une application bijective décroissante de $\Gamma(F)$ sur $\Gamma(G)$. Nous montrons que cette application est *linéaire* entre $[\Gamma(F), \odot]$ et $[\Gamma(G), +]$ (ou entre $[\Gamma(F), +]$ et $[\Gamma(G), \odot]$) : autrement dit, la dualité transmue l'opération $^{(\lambda)}$ en multiplication ordinaire et l'opération $\odot$ en addition. L'ensemble $\Gamma_0(F) \cup \{\omega_F\}$ est un sous-cône convexe de $[\Gamma(F), +]$; son application * dans le cône convexe ordonné $[\Gamma(G), +]$ est *convexe*. L'ensemble $\Gamma_0(F) \cup \{-\omega_F\}$ est un sous-cône convexe de $[\Gamma(F), \odot]$; son application * dans $[\Gamma(G), \odot]$ est *concave*.

7. La donnée d'un *préordre* sur F, cohérent avec la structure d'espace vectoriel, équivaut à celle de la partie conique convexe $P \subset F$, ensemble des éléments de F plus grands que o pour ce préordre. Une fonction $f \in \overline{\mathbf{R}}^E$ est *décroissante* pour le préordre en question si et seulement si $f \square \psi_P = f$. Supposons, en outre, que le cône convexe P soit fermé et soit $Q \subset G$ son *cône polaire* : une fonction $f \in \Gamma(F)$ est décroissante si et seulement si sa duale $f^* \in \Gamma(G)$ prend la valeur $+\infty$ hors de Q (*cf.* § 4).

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) Pour la démonstration de la plupart des résultats énoncés ici et diverses autres propriétés, nous renvoyons à : J.-J. MOREAU, *Inf-convolution*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1963 (multigraphié, VI + 42 pages). Notre opération $\odot$ apparaît, sous un autre formalisme, dans : W. FENCHEL, *Convex cones, sets and functions* (*Lecture Notes*, 1953, Dept. of Math., Princeton University). Par ailleurs, l'inf-convolution de fonctions continues sur le coin positif de $\mathbf{R}^n$ (ou plutôt, en passant aux fonctions opposées, la « maximum convolution ») est envisagée dans : R. E. BELLMAN et W. KARUSH, *On a new functional transform in analysis; the maximum transform* (*Bull. Amer. Math. Soc.*, 67, 1961, p. 501-503), suivi de plusieurs publications de ces derniers auteurs; la plus récente est, sans doute : *On the maximum transform* (*J. Math. Anal. Appl.*, 6, 1963, p. 67-74). Ces divers travaux ne concernant que des fonctions à valeurs finies, sur des espaces de dimension finie, les questions de domaine de définition et de continuité ne s'y présentent pas de la même manière qu'ici. La considération de valeurs infinies est, dans notre perspective, indispensable.

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

ESPACES VECTORIELS. — *Semi-espaces linéaires sur les nombres semi-réels* Note (*) de M. **Pantelis Rokos**, présentée par M. René Garnier.

La présente Note est consacrée à l'étude, d'une part, d'un module avec pour opérateurs les nombres semi-réels ([1]); d'autre part, on considère un espace linéaire muni d'une relation d'ordre (partiel) et l'on fait la complétion de Kurepa par cette relation ([2]). Précisément, nous allons étudier la structure des complétés considérés ci-dessus par rapport aux structures initiales.

1. Soit un espace linéaire L (R) sur les nombres réels; on définit une relation d'ordre ($\leqq$) sur cet espace telle que :

pour x, $y \in$ L (R), on a $x \leqq y \Rightarrow \exists$ (λ, $\mu \in$ R, $z \in$ L (R)) tels que $x = \lambda z$, $y = \mu z$, $\lambda \leqq \mu$.

En faisant la complétion de Kurepa dans L (R) nous introduisons dans cet espace de nouveaux éléments (x —), (x o), (x +). Il est évident que, dans ce complété, il n'existe pas de lacunes.

On note ce complété L* (R).

On peut obtenir L* (R) d'une autre manière, comme suit :

D'abord on définit le produit scalaire

$$\lambda^{\xi} . x = (\lambda x, \xi),$$

où $\lambda^{\xi} \in$ S; S est l'ensemble des nombres semi-réels, et $x \in$ L (R).

De cette définition découle λ (x, ξ) = (λx, ξ) si $\lambda > 0$ et λ (x, ξ) = (λx, η), si $\lambda < 0$, et η est l'espèce opposée de l'espèce ξ.

Alors, si l'on désigne par L* = S.L = $\{\lambda^{\xi} x = (\lambda x, \xi)\}$ nous aurons (par abus de langage) :

$$L^{*}(S) = L^{*}(R).$$

On constate facilement que l'espace L* (R) n'est pas un espace linéaire, mais est un semi-espace linéaire, car l'addition n'est pas partout définie, mais est définie si et seulement si les espèces des vecteurs qu'on ajoute ne sont pas opposées.

Dans tous les cas où les opérations sont définies, les conditions d'une structure linéaire sont satisfaites, et c'est pour cette raison exactement que nous appelons ce complété, semi-espace linéaire.

Si un vecteur $x \in$ L (R) est linéairement indépendant, alors les trois vecteurs (x —), (x o), (x +) sont aussi linéairement indépendants. Alors si la dimension de l'espace L (R) est n, la dimension de L* (R) est $3n$.

Si l'on définit comme norme du vecteur (x, ξ) $\in$ L* (R) par

$$\| (x, \xi) \| = (\| x \|, \xi),$$

où $\| x \|$ est la norme de $x \in$ L (R), on démontre que l'espace L* (R) est normé (généralisé) si l'espace L (R) est normé.

Si l'espace L (R) est complet par une norme, alors l'espace L* (R) est aussi complet, parce qu'on démontre que toute suite de Cauchy à partir d'un rang devient une suite de termes d'espèce zéro.

Si l'espace linéaire initial est un espace de Hilbert, si l'on a $x^\star = (x, \xi)$, $y^\star = (y, \eta)$ et si l'on définit comme produit intérieur :

$$\langle x^\star, y^\star \rangle = (\langle x, y \rangle, \varepsilon(\xi, \eta)),$$

où $\langle x, y \rangle$ est le produit intérieur dans L (R) et

$$\varepsilon(\xi, 0) = \varepsilon(0, \xi) = \varepsilon(\xi, \xi) = \xi,$$

alors on démontre que l'espace L* (R) est un semi-espace de Hilbert.

2. On considère un espace linéaire L (k) où k est un corps ordonné, et l'on suppose qu'il y a une relation d'ordre partiel dans cet espace. On peut trouver alors le complété de Kurepa de cet espace qu'on désigne par $\tilde{L}(k)$. Ce nouveau complété $\tilde{L}(k)$ contient pour tout $x \in L(k)$ les éléments $(x -)$, $(x\, 0)$, $(x +)$ et les éléments $(l -)$, $(l +)$ qui sont des lacunes.

On peut définir :

1° $k(u, \xi) = (ku, \xi)$ si $k > 0$ et $k(u, \xi) = (ku, \eta)$ si $k < 0$ et η l'espèce opposée de ξ;

2° $(u, \xi) + (v, \eta) = (u + v, \varepsilon(\xi, \eta))$, $\varepsilon(\xi, 0) = \varepsilon(0, \xi) = \varepsilon(\xi, \xi) = \xi$;

3° $\|(u, \xi)\| = (\|u\|, \xi)$;

4° Si $x^\star = (x, \xi)$, $y^\star = (y, \eta) \Rightarrow \langle x^\star, y^\star \rangle = (\langle x, y \rangle, \varepsilon(\xi, \eta))$;

5° $(x, \xi) \leqq (y, \eta) \Leftrightarrow x \leqq y$, où, si $x \nleqq y$, $\xi \leqq \eta$ selon l'ordre $- < 0 < +$.

On peut alors démontrer :

L'espace $\tilde{L}(k)$ est un semi-espace linéaire ordonné. La dimension de $\tilde{L}(k)$ est au moins égale à $3n$ si la dimension de L (k) est n.

Si l'espace $\tilde{L}(k)$ est normé, l'espace L (k) est normé (généralisé).

Si l'espace L (k) est un espace de Banach, l'espace $\tilde{L}(k)$ est semi-espace de Banach. Si l'espace L (k) est un espace de Hilbert, l'espace $\tilde{L}(k)$ est aussi semi-espace de Hilbert.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) M. KRASNER, *Cours d'Algèbre supérieure : Introduction à la théorie des valuations*, Faculté des Sciences, Université de Clermont-Ferrand, 1960-1961.

(2) L. DOKAS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2504.

(*Université de Salonique.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Installation d'essais des Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.* Note (*) de M. **René Moreau**, présentée par M. Henri Villat.

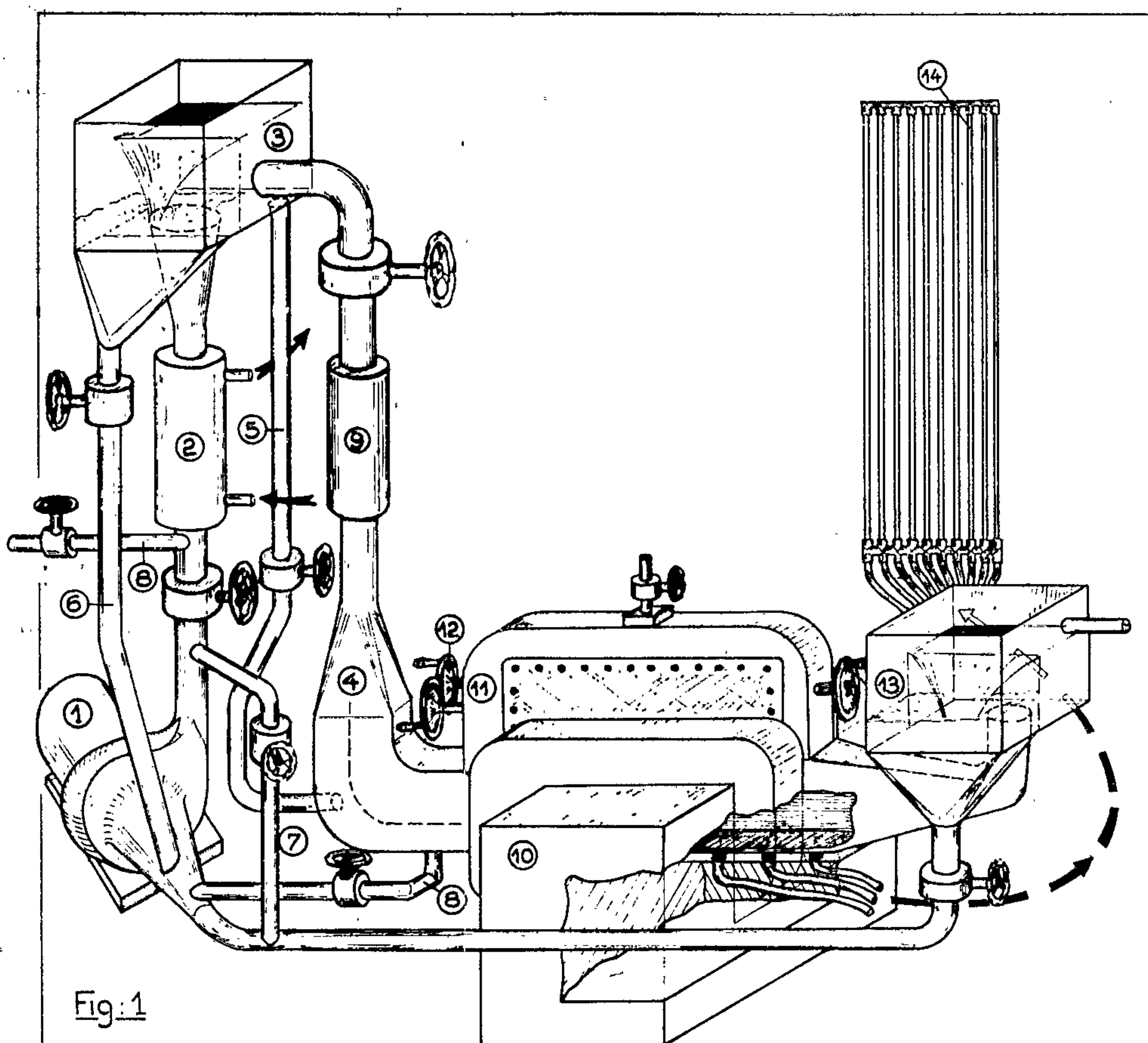
Description d'une boucle à mercure destinée à l'étude de divers types d'écoulements laminaires et turbulents en présence d'un champ magnétique transversal uniforme.

L'installation d'essais que nous avons réalisée aux Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble a pour but de contribuer à combler le grand besoin de résultats expérimentaux souligné récemment par maints auteurs dans la recherche en Magnétohydrodynamique. Le fluide utilisé est le mercure avec lequel le domaine exploré est celui des faibles valeurs du Nombre de Reynolds magnétique.

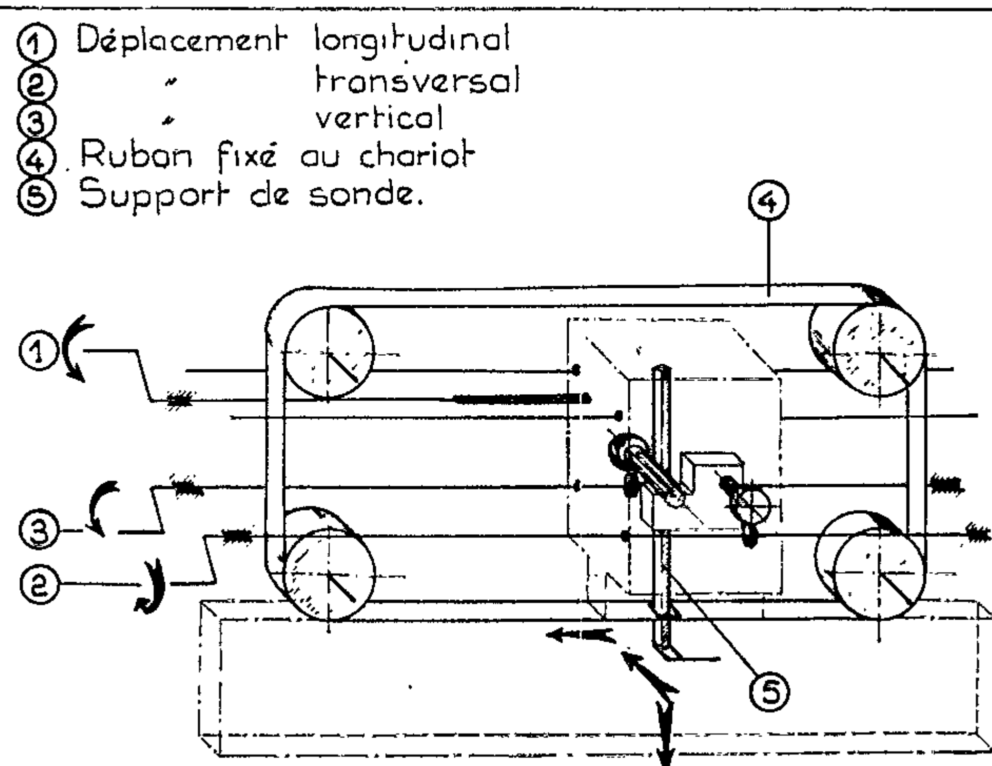
La structure générale du circuit est illustrée sur la figure 1. Entraîné par une pompe centrifuge le fluide s'écoule dans un tunnel de section rectangulaire placé dans l'entrefer d'un électroaimant. Les fluctuations de charge sont éliminées au moyen de deux cuves à niveau constant placées à l'amont et à l'aval du tunnel. Deux entrées distinctes ont été prévues, permettant l'étude des phénomènes de jet confiné et de mélange. A la sortie de la pompe un échangeur de température à circulation d'eau empêche un échauffement du mercure qui risquerait de provoquer une évaporation assez importante pour être nocive. Un débitmètre électromagnétique est placé sur la conduite de retour à la pompe. Les différents éléments métalliques du circuit ont été réalisés en acier inoxydable 18-8, amagnétique et non attaquable par le mercure.

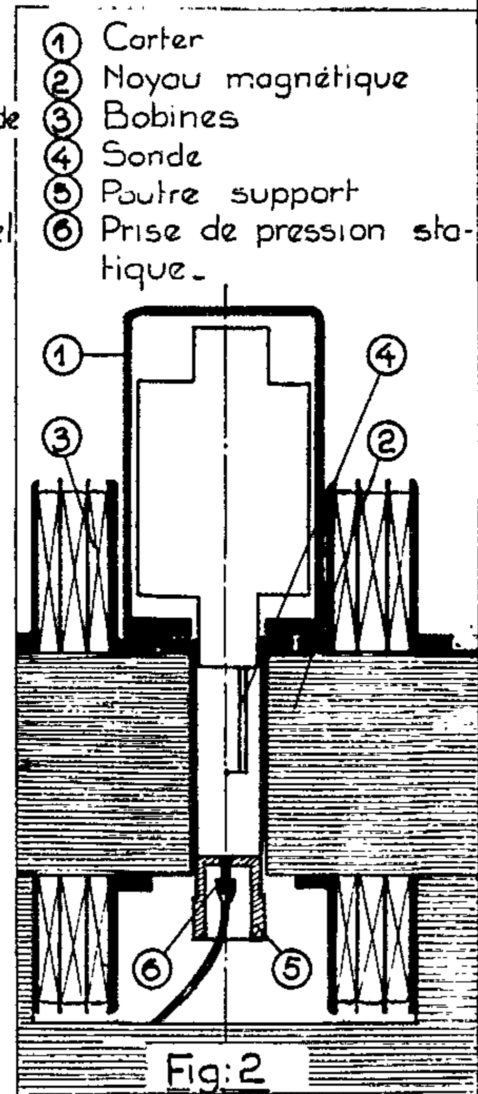
La figure 2 montre une coupe du tunnel d'essais en position dans l'électroaimant, laissant une section d'écoulement uniforme de 5×16 cm. Les parois verticales du canal sont constituées de deux plaques d'acier inoxydable épaisses de 4 mm, revêtues d'une feuille de lucoflex pour les isoler électriquement du mercure. Une poutre solide supporte l'ensemble et sert de paroi inférieure. Elle porte des prises de pression statique reliées à un manomètre différentiel. L'assemblage de ces parois est fait par vis, l'étanchéité étant assurée par un joint d'araldite 123-B. La paroi supérieure est faite d'un ruban souple tendu d'épaisseur 0,3 mm, solidaire du chariot porte-sonde dans son déplacement longitudinal (*fig.* 3). Initialement les parois supérieure et inférieure ne sont pas isolées électriquement et permettent aux lignes de force du champ électrique de se fermer hors de la section d'écoulement.

Au-dessus de ce tunnel, dans un carter fermé rempli de mercure, un mécanisme schématisé sur la figure 3 permet de déplacer la sonde de mesure dans les trois directions de l'espace.



(1) Pompe centrifuge
(2) Echangeur de t°
(3) Cuve amont à niveau constant.
(4) Débit primaire
(5) Débit secondaire
(6) Trop-plein
(7) By-pass
(8) Vidange du circuit
(9) Débimètre electro magnétique
(10) Electro-aimant
(11) Carter
(12) Commandes des déplacet de la sonde
(13) Cuve aval à niveau constant
(14) Mano. différentiel





Les noyaux magnétiques de l'électroaimant, réalisés en acier APS 5 de Pompey, forment un entrefer large de 6 cm, haut de 20 cm et long de 56 cm. Le champ est produit par six bobines refroidies par circulation d'eau pouvant être connectées à volonté en série ou en parallèle. Elles sont alimentées en courant continu par un groupe convertisseur d'une puissance de 5 kW.

Les caractéristiques principales de cet équipement données ci-dessous ont été calculées en prenant pour longueur caractéristique la demi-largeur du canal (2,5 cm) :

— Nombre de Reynolds : 0 à 150 000.
— Nombre de Reynolds magnétique : 0 à $1,5.10^{-2}$.
— Nombre de Hartmann : 0 à 500.
— Débit maximal : 4 l/s.
— Champ d'induction maximale : 10 000 gauss.

Pour situer exactement les possibilités de cette installation il faut ajouter qu'elle permet d'étudier en régimes laminaires et turbulents aussi bien des écoulements en conduites (conduite de section rectangulaire uniforme, divergent et convergent bidimensionnels) que des écoulements libres (jets confinés en présence d'un écoulement extérieur, sillages, mélanges).

(*) Séance du 20 mai 1963.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale de la mise en vitesse laminaire ou turbulente dans un tube de section circulaire d'un liquide électroconducteur, en présence d'un champ magnétique transversal.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse, René Causse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude expérimentale de la mise en vitesse dans un tube de section circulaire uniforme d'un liquide visqueux et électroconducteur en présence d'un champ magnétique uniforme normal à l'axe du tube. Différents régimes et courbes expérimentales pour quelques valeurs de la pression motrice et du nombre de Hartmann.

Une étude théorique de la mise en mouvement laminaire dans un tube cylindrique, de section circulaire, d'un liquide visqueux, sous pression motrice constante, a été publiée par P. Szymanski (1). Les résultats obtenus par cet auteur permettent de calculer la vitesse moyenne dans la section à un instant quelconque du régime transitoire.

La présente Note envisage l'étude expérimentale de la mise en vitesse laminaire ou turbulente lorsqu'un champ magnétique d'origine extérieure H, uniforme, est appliqué normalement à la direction générale de l'écoulement, le liquide employé étant électroconducteur. A cet effet un écoulement de mercure est produit dans un tube de verre de section circulaire, ayant un rayon R égal à 1,01 mm et une longueur de 100 cm. Cet ouvrage est placé horizontalement dans l'entrefer d'un électroaimant d'un type spécial, créant sur toute la longueur du tube un champ uniforme normal à l'axe de ce dernier. L'entrée du tube, munie d'un convergent, est reliée à un réservoir de superficie suffisamment grande pour que la différence de pression ΔP, créée entre le niveau du bassin et l'axe du tube, reste pratiquement constante pendant la durée d'une expérience. Un dispositif d'obturation dont l'ouverture très rapide commande le début de l'expérience, est fixé à la sortie du tube. Par ailleurs, entre le réservoir et le tube expérimental se trouve placé un débitmètre électromagnétique aux bornes duquel on recueille une f. é. m. qui fait dévier le spot d'un galvanomètre, de sensibilité et de période propre convenables, devant la fente d'un enregistreur photographique. Les enregistrements ainsi obtenus traduisent la loi V (t) donnant la vitesse moyenne V de l'écoulement en fonction du temps t.

Nos expériences ont été conduites en faisant varier ΔP entre 15 et 100 mm de mercure et pour plusieurs valeurs du champ magnétique, c'est-à-dire pour plusieurs valeurs du nombre de Hartmann $M = HR(\sigma/\eta)^{1/2}$. L'expérience montre alors qu'il convient de distinguer trois régimes transitoires de natures différentes :

1° *Régime laminaire.* — Lorsque ΔP est faible (inférieure ici à 35 mm de mercure) la mise en vitesse est du type laminaire. Dans ces conditions l'influence du champ magnétique est de réduire systématiquement la

vitesse moyenne ainsi que la durée d'établissement du régime permanent (*fig.* 1). Cet effet est identique à celui constaté lors d'une étude analogue effectuée avec des tubes de section rectangulaire ([2]).

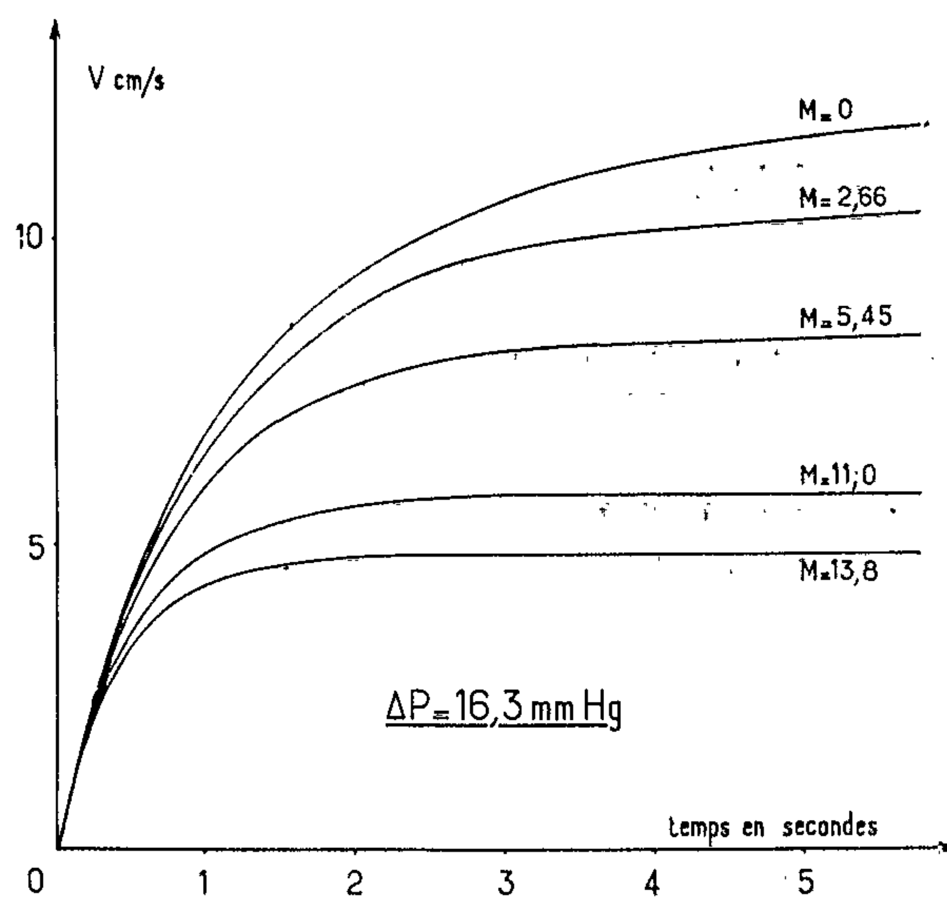


Fig. 1.

2° *Régime turbulent.* — Lorsque ΔP est suffisamment élevée (ici supérieure à 45 mm de mercure) on retrouve encore des résultats comparables à ceux obtenus avec des tubes de section rectangulaire ([3]). La figure 2

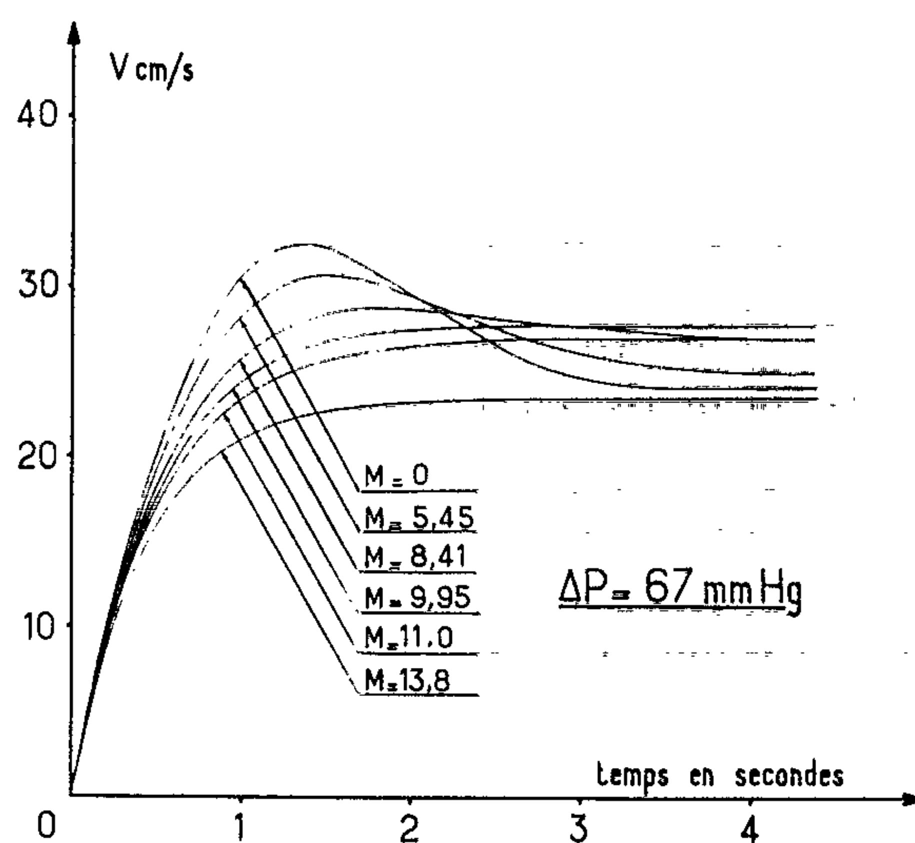


Fig. 2.

montre en effet qu'en l'absence de champ magnétique la courbe V (t) présente la forme habituelle caractérisée principalement par la présence d'un maximum qui traduit le passage de l'écoulement laminaire à l'écou-

lement turbulent. Dans ces conditions, l'effet du champ magnétique est d'abord de réduire la valeur de la vitesse moyenne maximale tout en augmentant la vitesse de régime permanent. De plus, lorsque le champ devient suffisamment élevé, son influence consiste uniquement à freiner le mouvement, qui demeure laminaire pendant toute la durée du phénomène étudié.

3° *Régime intermédiaire.* — Lorsque ΔP est comprise entre 35 et 45 mm de mercure, et si le champ est nul, à la phase initiale laminaire habituelle succède un écoulement très instable. On observe alors une série d'oscil-

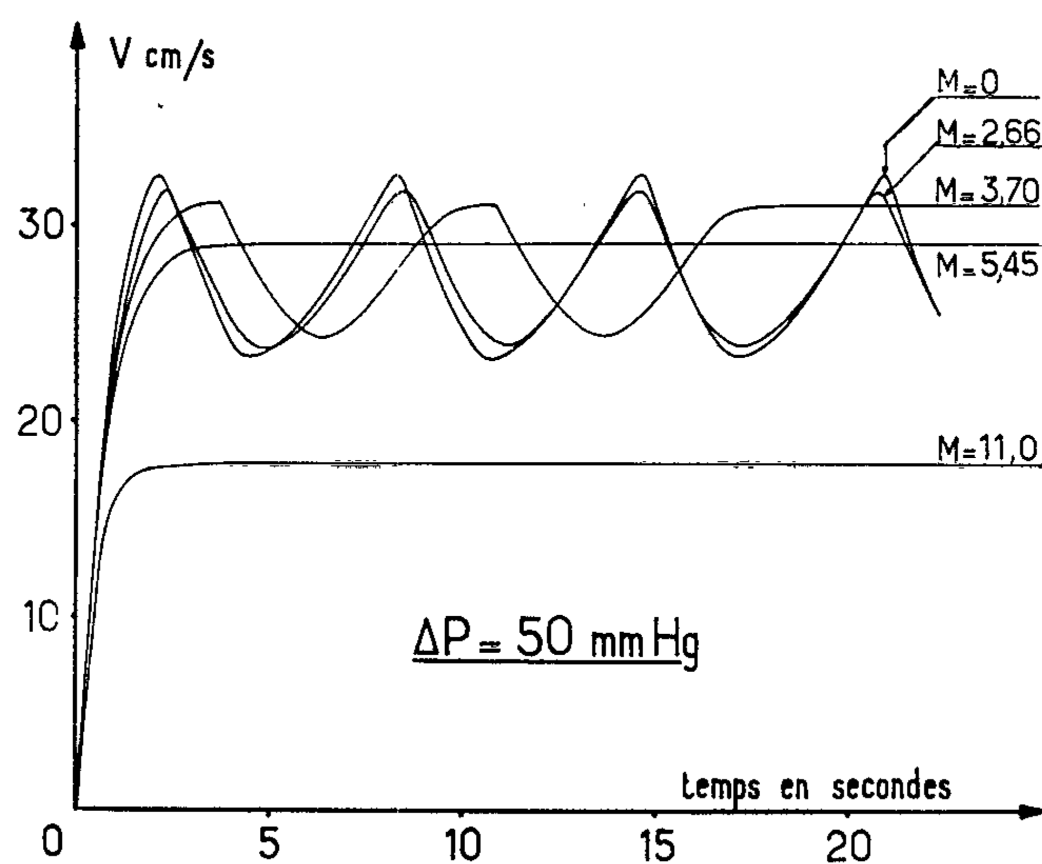


Fig. 3.

lations de V entre deux régimes possibles, l'un laminaire, l'autre turbulent, rappelant l'expérience classique de Couette. La présence d'un champ magnétique a pour effet notamment, ainsi que le montre la figure 3, de diminuer l'amplitude de ces oscillations et ce, d'autant plus que le champ est plus élevé. Quand ce dernier atteint une valeur suffisante, l'instabilité disparaît complètement, et l'écoulement reste alors purement laminaire.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) P. Szymanski, *J. Math. pures et appl.*, 2, n° 1, 1932, p. 67-107.
(2) E. Crausse, R. Causse et Y. Poirier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2463.
(3) E. Crausse, R. Causse et Y. Poirier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1334.

(*Laboratoire de Physique Industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur la réponse transitoire d'un système non linéaire échantillonné régi par une équation aux différences finies d'ordre m.* Note (*) de M. **Pierre Vidal**, transmise par M. Charles Camichel.

Présentation d'une condition suffisante assurant à un système non linéaire échantillonné régi par une équation aux différences finies, d'ordre m, un temps de réponse déterminé.

Nous définissons le temps de réponse à β % d'un système échantillonné (période d'échantillonnage T_e), comme le temps αT_e (α, nombre de séquences d'échantillonnage) au bout duquel le système soumis à des conditions initiales unitaires, atteint et ne s'écarte plus de sa position d'équilibre de $\pm \beta$ %.

L'origine des temps est prise à l'instant d'échantillonnage correspondant à la dernière condition initiale.

1. Équation aux différences finies d'ordre m. — Soit l'équation non linéaire, du $m^{\text{ième}}$ ordre, aux différences finies

$$x_{n+m} + f_1 x_{n+m-1} + \ldots + f_m x_n = 0, \tag{1}$$

les coefficients non linéaires $f_1, \ldots, f_m$ sont des fonctions de $x_n, \ldots, x_{n+m}$ et de n. $x_n, \ldots, x_{n+m}$ sont des fonctions escaliers écrites en abrégé. Les conditions initiales $x_1, \ldots, x_m$ sont données et définissent un domaine D de l'hyperespace des variables. Supposons le point d'équilibre défini par $x_{n+m} = \ldots = x_n = 0$ ramené par un changement convenable des variables à l'origine. Une condition suffisante de stabilité asymptotique du système régi par l'équation (1), est qu'il soit possible de trouver un nombre ε positif tel que l'inégalité $\varepsilon < 1 - \sum_{i=1}^{m} |f_i|$ soit vérifiée ([2]).

Cette condition définit un domaine de l'hyperespace des coefficients f, à l'intérieur duquel la stabilité absolue du système est réalisée.

a. Supposons vérifiée la condition

$$\eta < 1 - \sum_{i=1}^{m} k^i |f_i| \qquad (k \geq 1), \tag{2}$$

l'inégalité (2) étant remplie, nous avons

$$k|f_1|.|x_{n+m}| + k^2|f_2|.|x_{n+m}| + \ldots + k^m|f_m|.|x_{n+m}| < |x_{n+m}| - \eta|x_{n+m}|,$$

d'après l'équation générale (1), il vient

$$|x_{n+m}| \leq |f_1|.|x_{n+m-1}| + \ldots + |f_m|.|x_n|,$$

d'où

$$|f_1|[k|x_{n+m}| - |x_{n+m-1}|] + \ldots + |f_m|[k^m|x_{n+m}| - |x_n|] < -\eta|x_{n+m}| < 0.$$

Cette inégalité doit être vérifiée pour toute valeur des coefficients non linéaires d'où

(3) $$|x_{n+m-1}| > k|x_{n+m}| \ldots |x_n| > k^m |x_{n+m}|.$$

Le temps de réponse αT_e à $\beta\,\%$ près du système régi par l'équation (1), soumis aux conditions initiales :

$$|x_1| = |x_2| = \ldots = |x_m| = \gamma,$$

est tel que

$$|x_{m+\alpha}| \leqq \gamma(\beta\,\%) = |x_m|(\beta\,\%).$$

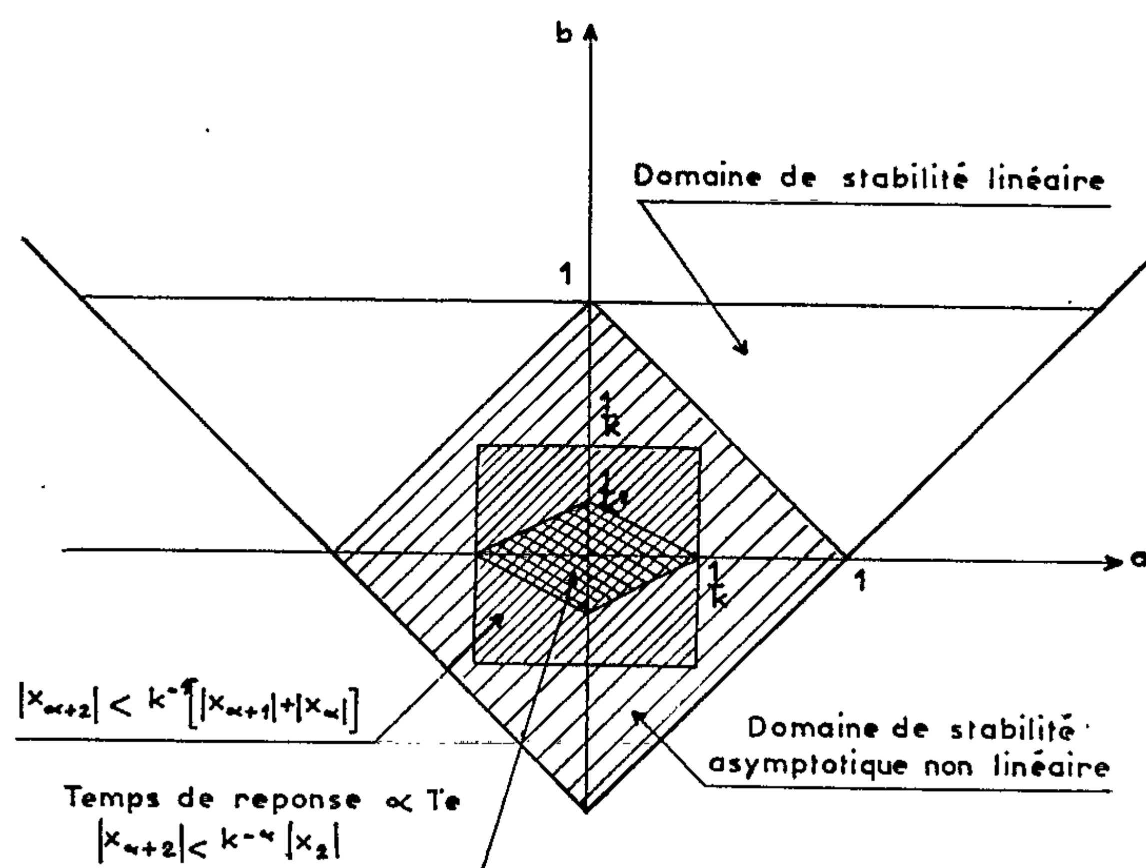


Fig. 1. — Domaine des coefficients d'une équation du deuxième ordre conduisant à un temps de réponse déterminé.

D'après l'inégalité (3), nous avons

$$|x_{m+\alpha}| < k^{-\alpha}|x_m| \qquad \text{soit} \quad k^{-\alpha} < \beta\,\%.$$

La condition $\eta < 1 - \sum_{i=1}^{m} k^i |f_i|$ *relative aux coefficients de l'équation* (1) *impose un temps de réponse* αT_e *à* $\beta\,\%$ *avec* α *vérifiant l'inégalité* $(\beta\,\%)\,k^\alpha > 1$.

b. Supposons remplies les conditions

(4) $$\eta < 1 - k|f_i| \qquad (k \geqq 1).$$

D'après l'équation générale (1) il vient

$$|x_{n+m}| \leqq |f_1|.|x_{n+m-1}| + \ldots + |f_m|.|x_n| \qquad \text{soit} \quad |x_{n+m}| < \frac{1}{k}[|x_{n+m-1}| + \ldots + |x_n|].$$

La valeur représentative de la sortie du système est donc k fois plus petite que la somme des valeurs absolues des sorties aux m séquences précédentes.

2. Équation aux différences finies du premier ordre. — Pour l'équation du premier ordre $x_{n+1} + ax_n = 0$ la condition $\eta < 1 - k\,|\,a\,|$, $k \geqq 1$ impose à α (temps de réponse αT_e à β %) de vérifier l'inégalité (β %) $k^\alpha > 1$.

Ces inégalités pouvaient être démontrées directement, très facilement.

3. Équation aux différences finies du deuxième ordre. — L'équation non linéaire considérée est

$$x_{n+2} + ax_{n+1} + bx_n = 0.$$

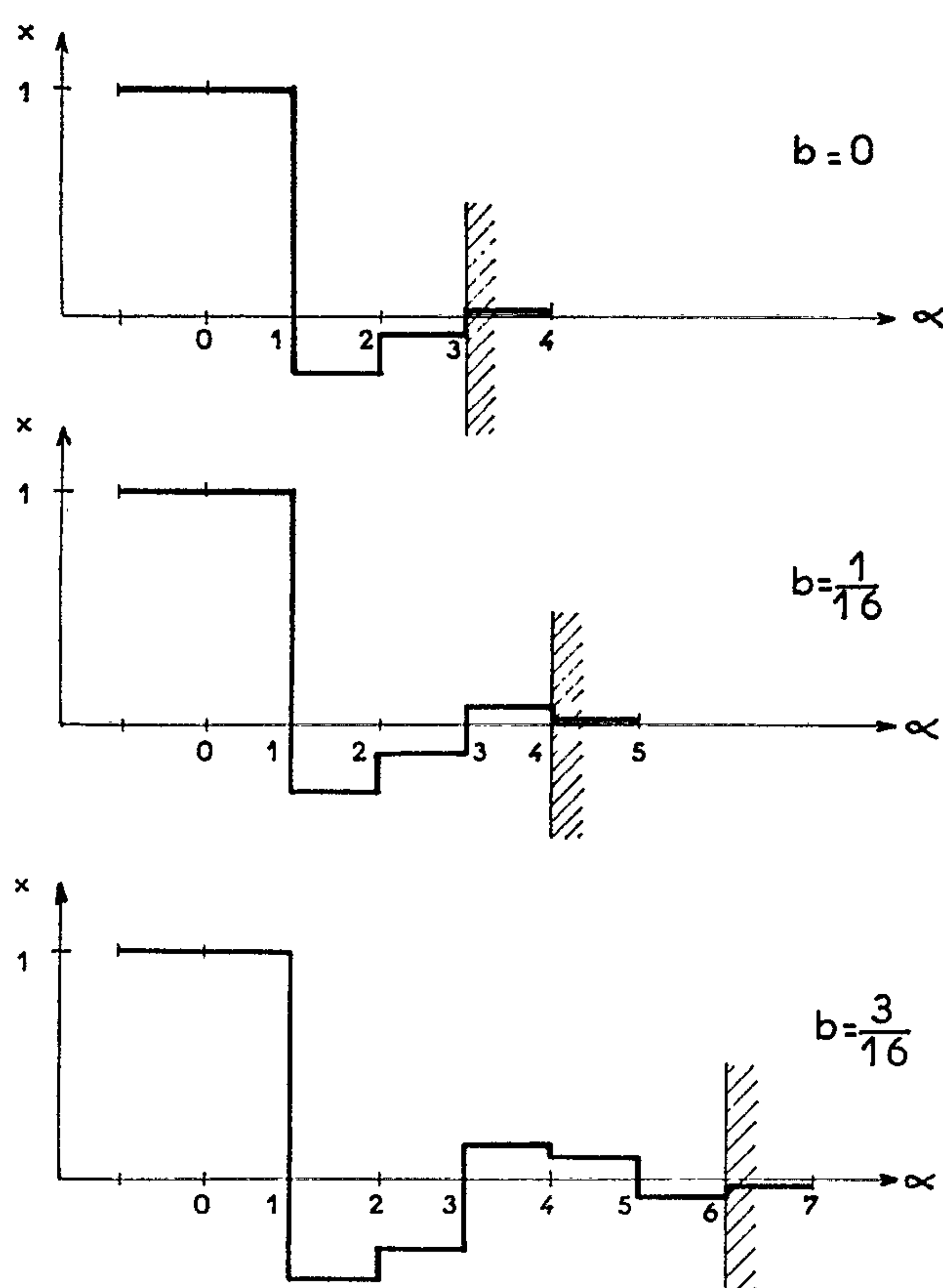


Fig. 2. — Variation du temps de réponse à 5 % en fonction de b.

La condition $\eta < 1 - k\,|\,a\,| - k^2\,|\,b\,|$ impose à α (temps de réponse αT_e à β %) de vérifier l'inégalité (β %) $k^\alpha > 1$.

Cette condition peut dans le plan des paramètres (*fig.* 1), être présentée et comparée aux domaines de stabilité que nous appelons linéaire (équation linéaire à coefficients constants) et non linéaire (équations linéaires à coefficients variables, équations non linéaires) [1].

Les conditions (4) qui appliquées à l'équation ci-dessus donnent $\eta < 1 - k\,|\,a\,|$, $\eta < 1 - k\,|\,b\,|$ ne sont pas suffisantes pour amener la stabilité asymptotique. Il est nécessaire de leur associer notre condition

de stabilité asymptotique des équations aux différences finies du deuxième ordre [1] :

$$\varepsilon < 1 - |a| - |b|.$$

Exemple. — Soit l'équation

$$x_{n+2} + (-1)^n \frac{1}{4} x_{n+1} + b x_n = 0.$$

Prenons $b = 1/16$ le point représentatif des coefficients est à l'intérieur du domaine défini par la condition (2) où $k = 2{,}4$.

Le temps de réponse αT_e à 5 % vérifiera l'inégalité $5\, k^\alpha \,\% > 1$ si α est supérieur à 3,4. A partir de la 4e période d'échantillonnage, le système représenté par l'équation ci-dessus aura atteint sa position d'équilibre à 5 % près.

Nous présentons sur la figure 2, diverses formes de réponses transitoires et du temps de réponse à 5 % pour diverses valeurs de b.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) P. Vidal et St. Wegrzyn, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1672.

(2) P. Vidal et St. Wegrzyn, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2781.

(*Laboratoire de Génie électrique, Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse.*)

RADIOASTRONOMIE. — *Caractère des centres d'activité solaire responsables des orages géomagnétiques.* Note (*) de M. **Constantin Caroubalos**, présentée par M. André Lallemand.

On note que plus de la moitié des orages géomagnétiques à début brusque proviennent d'un nombre relativement restreint de centres d'activité solaire qui produisent chacun plusieurs orages au cours de leur passage. Ces centres, dits « à répétition », sont associés à une forte émission radioélectrique particulièrement caractéristique aux ondes centimétriques.

On sait que les orages géomagnétiques à début brusque (SSC) sont étroitement liés aux éruptions chromosphériques accompagnées par des sursauts de type IV ([1]). Ainsi, la plupart des SSC (77 %) se rattachent à des sursauts de type IV, alors que le pourcentage des sursauts de type IV qui conduisent à un SSC est de l'ordre de 60 %.

Il a été établi, par ailleurs, que certains centres d'activité solaire donnent naissance à plusieurs sursauts de type IV ([2]) et nous avons vérifié aussi que la plupart des centres en question sont à l'origine d'orages géomagnétiques (SSC) plusieurs fois au cours de leur passage sur le disque solaire et, parfois, au cours de leur deuxième ou même de leur troisième passage.

Nous appellerons « centres à répétition » ces centres responsables d'au moins deux orages géomagnétiques lors d'un même passage, ou bien lors des passages successifs. Leur contribution à l'activité géomagnétique solaire globale est importante. Le diagramme de la figure 1 représente

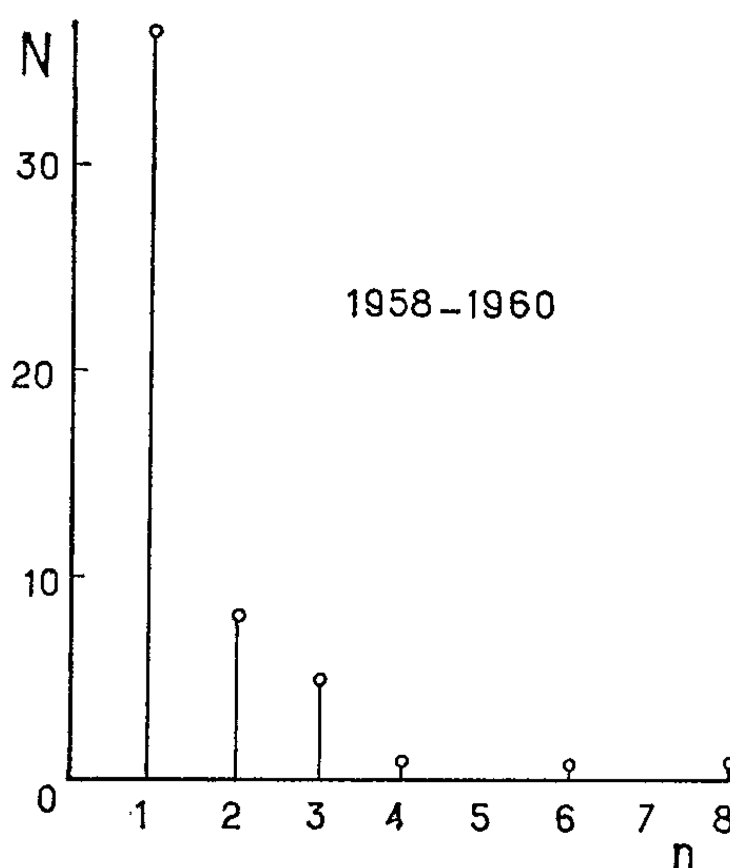


Fig. 1.

la distribution du nombre N des centres géomagnétiquement actifs de la période 1958-1960, en fonction du nombre n des orages SSC dus à chacun d'eux et à ses retours. On voit que les centres à répétition ($n \geqq 2$), bien

qu'ils ne constituent que 30,7 % de l'ensemble des centres géomagnétiquement actifs (16 centres sur 52), sont responsables de plus de la moitié des orages (57,6 % soit 49 SSC sur 85).

Il a été montré que les centres qui donnent plusieurs sursauts de type IV s'accompagnent de condensations centimétriques très intenses et étroites [(2), (3)]. Il nous a donc paru intéressant d'examiner le caractère de répétition géomagnétique des centres solaires en fonction de l'intensité de leur rayonnement radioélectrique.

Nous avons disposé, pour la période juillet 1959 à décembre 1960 des données sur ondes centimétrique et décimétrique.

En ce qui concerne les ondes centimétriques, le réseau fonctionnant sur 3 cm à la Station de Radioastronomie de Nançay [pouvoir séparateur EO de l'ordre de 4',5 (3)] nous a fourni la densité de flux des radiosources suffisamment isolées. Nous avons caractérisé chaque centre par la moyenne de sa densité de flux S (exprimée en $10^{-22}\,\mathrm{W.m^{-2}.Hz^{-1}}$) se rapportant aux trois jours encadrant le passage au méridien central. Les SSC dues aux retours sont incorporés avec ceux du premier passage. Le diagramme de dispersion (*fig.* 2 *a*) indique clairement que le nombre n des orages dus à un certain centre tend à augmenter avec la densité de flux (3 cm) du centre. On peut présenter ce résultat d'une manière un peu différente en mesurant le caractère des centres à répétition par l'indice $\Sigma n/\mathrm{N}$, où Σn est le nombre des orages SSC provenant des centres solaires compris dans un certain intervalle de densité de flux, et N le nombre des centres (actifs ou non) compris dans le même intervalle. Cette dépendance est mise en évidence par l'histogramme que nous avons tracé sur la même figure 2 *a*. On en conclut que le caractère de répétition augmente rapidement au-delà d'un certain seuil de densité de flux (3 cm) de l'ordre de $50.10^{-22}\,\mathrm{W.m^{-2}.Hz^{-1}}$.

Nous avons, ensuite, effectué un travail analogue dans le domaine des ondes décimétriques. Nous nous sommes servis des cartes du spectrohéliographe sur 21 cm de longueur d'onde de la Station de Sydney (lobe : 3' × 3') [(4), (5)]. Chaque centre est maintenant caractérisé par la moyenne de la température de brillance T_b, prise au sommet des « isophotes ». Les diagrammes correspondants (*fig.* 2 *b*) (diagramme de dispersion et histogramme) n'indiquent plus une dépendance aussi nette que celle que nous avons constatée précédemment lors de l'identification des centres sur 3 cm.

Pour obtenir une comparaison du comportement des condensations radioélectriques sur 3 et 21 cm, nous avons tracé le diagramme de la figure 3 en portant, pour une même condensation, la densité de flux sur 3 cm en abscisse et la température de brillance sur 21 cm en ordonnée. Nous n'avons reporté sur cette figure que les centres pour lesquels nous disposions des données suffisantes et les retours de centres sont considérés

comme centres indépendants. Les centres géomagnétiquement actifs sont représentés par des cercles, les autres par des points; les deux chiffres

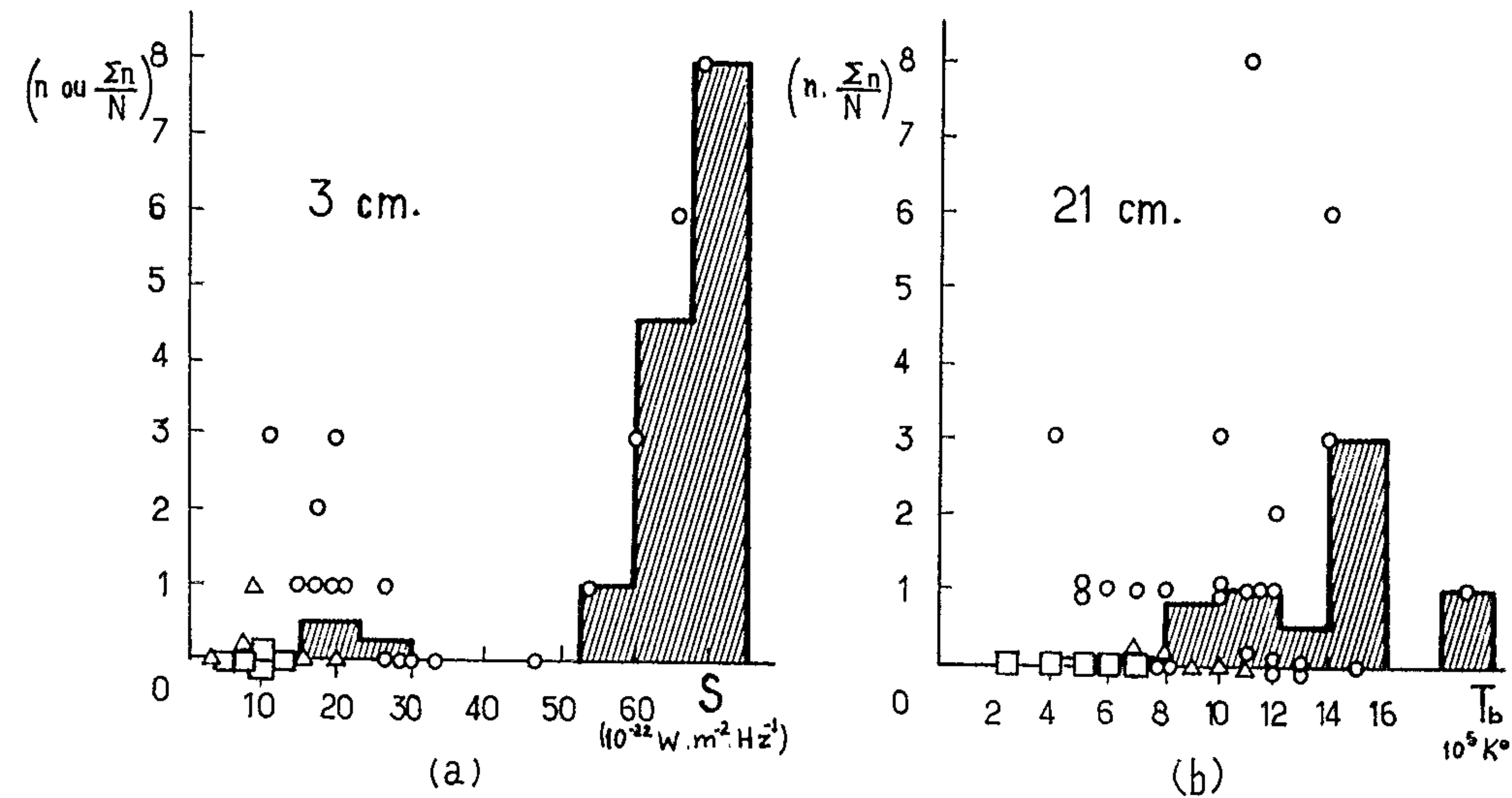


Fig. 2.

○ 1 centre; △ 5 centres; □ 10 centres.

à côté de chaque cercle indiquent, le premier le nombre d'orages, le second le nombre des sursauts de type IV dus au centre correspondant (les cas 1,1

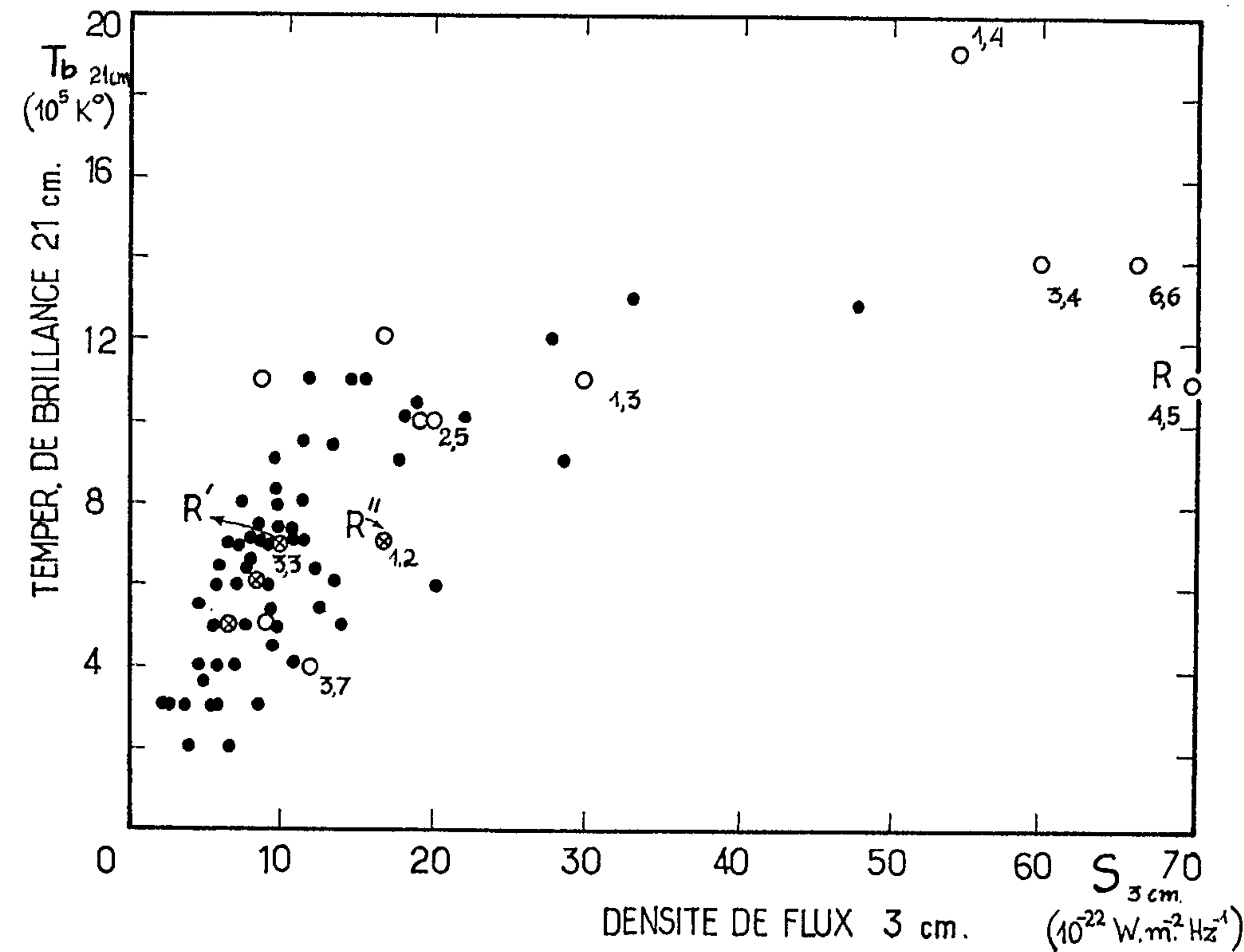


Fig. 3.

ne sont pas signalés). Ce diagramme montre un effet de saturation en ce qui concerne les températures de brillance sur 21 cm, et ceci pour des centres qui sont pour la plupart à répétition. On peut noter que cet effet ne tient pas à l'utilisation de la température de brillance pour caractériser le rayonnement 21 cm et se conserve quand on utilise les valeurs de densité de flux à la fois sur 3 et sur 21 cm (6).

On peut conclure des considérations précédentes que l'émission des condensations radioélectriques sur la longueur d'onde 3 cm fournit une information plus significative dans l'identification des centres à répétition géomagnétique que l'émission sur 21 cm.

Cette particularité du rayonnement 3 cm des condensations associées aux centres actifs, présente un certain intérêt pour la prévision de l'activité géomagnétique; pour les problèmes de prévision, on doit prêter une attention particulière aux retours des centres actifs. En fait, il apparaît que les retours des centres actifs présentent une probabilité élevée de donner des orages géomagnétiques par rapport aux autres centres de même intensité centimétrique. Ainsi, un centre-retour peut être actif et même à répétition sans correspondre forcément à un rayonnement intense sur 3 cm. Ces retours sont indiqués sur la figure 3 par une croix. Citons par exemple le cas du centre à répétition R′ qui correspond à un faible rayonnement sur 3 cm, qui est le retour du centre R (passage 31, 5 mars 1960, 13°N) de rayonnement très fort; cette même région est encore active pendant un troisième passage (point R″).

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) C. Caroubalos, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2620.

(2) M. Pick-Gutman, *Ann. Astrophys.*, 24, 1961, p. 183.

(3) M. Pick, J. L. Steinberg, *Ann. Astrophys.*, 24, 1961, p. 45.

(4) W. N. Christiansen, N. R. Labrum, K. R. Mac Allister et D. S. Mathewson, *Proc. Inst. Elec. Ing.*, 108 B, 1961, p. 48.

(5) *Quarterly Bulletin on Solar Activity* (U.N.E.S.C.O.).

(6) G. Swarup, T. Kakinuma, A. E. Covington, G. A. Harvey, R. F. Mullaly et J. Rom (sous presse in *Ap. J.*, mai 1963).

(7) T. Kakinuma et G. Swarup, *Ap. J.*, 136, 1962, p. 975.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *A propos d'une complication du partage de la chaleur entre corps frottants : Cas des étendues inégales.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note antérieure [1] nous avons établi que le partage, entre un disque métallique et un frotteur non intégralement recouvrant, de la chaleur de frottement reçue en un temps donné, s'opérait, indépendamment du rapport des aires, proportionnellement aux coefficients d'arrachement thermique, $s=\sqrt{\lambda c \rho}$ selon les notations classiques; une correction est toutefois nécessaire : le disque n'étant pas frotté en permanence sur toute sa surface, entre deux contacts frottants la chaleur diffuse partiellement dans la masse, de sorte que la température superficielle étant parfois plus faible que celle du frotteur, le phénomène de partage se complique d'un passage de chaleur, du frotteur plus chaud vers le disque plus froid. Cette complication avait été analysée (*loc. cit.*) d'une manière trop approximative, et le but de la présente Note est de présenter un calcul plus *rigoureux*, dont les résultats sont frappants.

Nous continuons à considérer ces milieux comme d'épaisseur pratiquement illimitée, et la chaleur, comme se mouvant uniquement suivant l'épaisseur. Nous appliquerons une méthode de pas à pas, le frotteur étant un petit secteur d'ouverture $2\pi/N$, considéré comme immobile, sur le secteur δ_p qu'il occupe sur le disque, pendant le temps $\tau = T/N$ que dure effectivement son passage, et durant lequel se déverse la chaleur de frottement, considérée alors comme provenant d'un mécanisme non précisé, après quoi il passe brusquement à la position δ_{p+1}.

L'équation du problème s'obtient en écrivant que la densité de flux *constante* φ, donnée, est égale à la somme de la densité $\varphi_1 = -\lambda_1 (\partial T_1/\partial x)_0$ dans le frotteur, et $\varphi_2 = -\lambda_2 (\partial T_2/\partial x)_0$ dans le disque. Le calcul paraît inextricable à cause de la succession compliquée des phénomènes thermiques. Les remarques ci-après montrent que les choses sont beaucoup plus simples.

Tout d'abord, les champs internes n'ont pas à intervenir dans le calcul de φ_1 ou φ_2 : un phénomène thermique $f(x, t)$ de durée τ se manifeste ensuite par l'expression $f(x, t) - f(x, t-\tau)$, et par suite du caractère linéaire des équations, l'ensemble de tous les phénomènes successifs de ce genre se manifestera sous la forme $F(x, t) - F(x, t-\tau)$. En vertu du même caractère et de la réversibilité qui en résulte, la recherche d'une densité de flux consécutive au champ $F(x, t)$ produit par la densité φ, redonnera cette même densité, et par suite les deux fonctions F opposées conduiront à un effet nul.

On n'aura donc à considérer que les densités de flux résultant de la température superficielle θ_p imposée par le contact frotteur-frotté; et, les deux milieux étant illimités, on peut relier ces densités aux θ_p (en tenant compte, à la manière connue, de la variabilité de θ_p dans le temps).

Finalement, l'équation du problème est une équation intégrale d'Abel qu'on sait résoudre, et qui conduit à la relation de récurrence :

$$(1)\qquad \theta_r^{(p)}(t) = 2\pi^{-\frac{1}{2}}\varphi\sigma^{-1}\sqrt{t-[(r-1)N+p-1]\tau} + s_1\sigma^{-1}[\theta_r^{(p-1)}(t)-\theta_r^{(p-1)}(t-\tau)] + s_2\sigma^{-1}[\theta_{r-1}^{(p)}(t)-\theta_{r-1}^{(p)}(t-\tau)],$$

$\theta_r^{(p)}$ est la température de contact à la $p^{\text{ième}}$ position δ, lors du $r^{\text{ième}}$ tour, et σ est la somme des deux coefficients d'arrachement s_1 et s_2. On a les conditions aux limites :

$$\theta_1^{(1)}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\varphi}{\sigma}\sqrt{t} \qquad \text{et} \qquad \theta_r^{(0)}(t) = \theta_{r-1}^{(N)}(t).$$

Les θ apparaissent comme des sommes de termes de la forme $A_m\sqrt{t-m\tau}$.

Le partage de la chaleur se calculera, à chaque position δ_p, en intégrant, sur l'intervalle τ, la densité de flux φ_1 ou φ_2, telles qu'on les avait formées pour obtenir l'équation du problème, et non en dérivant les températures θ. Les calculs sont beaucoup plus simples parce qu'on applique alors, à toutes les quadratures, les transformations, très allégeantes, qui conduisaient à la résolution de ladite équation. On obtient ainsi, à la $p^{\text{ième}}$ position δ du $r^{\text{ième}}$ tour, $(q_1)_r^{(p)}$ étant la quantité de chaleur qui à pénétré dans le frotteur pendant la durée τ correspondante :

$$(2)\qquad (q_1)_r^{(p)} = \frac{s_1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\tau}(\tau-t')^{-\frac{1}{2}}\{\theta_r^{(p)}[(rN-N+p-1)\tau+t'] - \theta_r^{(p-1)}[(rN-N+p-1)\tau+t'] + \theta_r^{(p-1)}[(rN-N+p-2)\tau+t]\}\,dt'.$$

On est ramené, de par la forme des expressions θ, à des intégrales :

$$(3)\qquad I_M = \tau^{-1}\int_0^{\tau}(M\tau+t')^{\frac{1}{2}}(\tau-t')^{-\frac{1}{2}}\,dt' = \sqrt{M} + (M+1)\operatorname{arctg} M^{-\frac{1}{2}}.$$

Les calculs, dont on indique ici le principe, seront détaillés ailleurs. Ils sont valables, sous les hypothèses générales indiquées, *quelle que soit* la conductibilité du frotteur. Ils supposent le frotteur assez étroit pour que l'intégration pas à pas, le pas valant $\delta = 2\pi/N$, soit acceptable.

On est conduit à un résultat remarquable : si le frotteur est *extrêmement* étroit, et s'il est *peu* conducteur par rapport au disque, la quantité de chaleur qui y a pénétré pendant un certain temps, est *réduite*, par rapport à la règle indiquée plus haut, selon le facteur $1-(2/\pi) \simeq 0{,}36$. Ce facteur, bien *faible*, augmente un peu quand la conductivité devient importante;

mais surtout il croît, tout en restant inférieur à 1, au cours de tours successifs *nombreux*, si le frotteur *cesse* d'être très étroit, et d'autant plus qu'il sera plus conducteur : ce qui est plausible, la diffusion, entre deux frottements consécutifs, n'ayant plus le temps d'opérer aussi bien le refroidissement superficiel du disque qui, donc, ne captera plus aussi bien la chaleur du frotteur. Le phénomène nouveau ici indiqué se manifestera dans toute son ampleur si le frottement ne dure que quelques tours.

(*) Séance du 27 mai 1963.
(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 67.

MAGNÉTISME. — *Le modèle de Preisach adapté au cas des champs tournants. Application au cyclage rotationnel « accommodé » des matériaux ferromagnétiques isotropes.* Note (*) de M. **Jean Bonnefous**, présentée par M. Louis Leprince Ringuet.

Le modèle de Preisach [1] à grains fictifs de champs critiques croissant et décroissant a et b avec $a > b$ est valable dans le domaine de Rayleigh [2]. Il est employé dans le cas où les champs de désaimantation et de cyclage sont unidirectionnels. La désaimantation unidirectionnelle donne à un matériau non « orienté » une répartition des parois de Bloch qui admet pour axes de symétrie la direction du champ de désaimantation et toutes celles qui lui sont perpendiculaires. Si le champ de cyclage est dirigé suivant l'un de ces axes de symétrie, on simplifie le modèle en orientant les grains suivant le champ. Cette orientation commune fait perdre aux grains, donc aux mouvements de parois qu'ils représentent, une certaine individualité directionnelle qu'il est nécessaire de rétablir quand le champ tourne. Nous traiterons plus particulièrement le cas où les champs de désaimantation et de cyclage tournent dans un même plan, le champ de désaimantation étant de module lentement décroissant. Après la désaimantation rotationnelle, les éléments de symétrie de la répartition des parois sont le plan du champ tournant et un axe perpendiculaire à ce plan. Ces éléments de symétrie conduisent à orienter les grains suivant toutes les directions du plan du champ d'une manière isotrope, la densité de ces grains étant constante dans le domaine de Rayleigh. On voit facilement que l'hystérésis suivant chaque direction du plan peut être traité à l'aide du modèle de Preisach unidirectionnel classique : le champ appliqué aux grains, se trouvant dans le secteur d'angle $d\gamma$, est en effet $h \cos \gamma$ si γ est l'angle de la direction considérée avec le champ h, et la désaimantation rotationnelle est équivalente pour chaque direction du plan à une désaimantation unidirectionnelle.

Nous appellerons α la susceptibilité réversible et β la densité de moment magnétique des grains dans chaque secteur du plan d'angle unité et l'état initial sera l'état désaimanté. Nous calculerons l'aimantation dans plusieurs cas :

Premier cas. — Application d un champ h suivant une direction (position p, *fig.* 1). Les composantes réversible I_r et irréversible I_{ir} de l'aimantation sont

$$I_r = 2\int_0^{\frac{\pi}{2}} \alpha h \cos^2\gamma \, d\gamma = \frac{\alpha\pi}{2} h, \qquad I_{ir} = 2\int_0^{\frac{\pi}{2}} \beta h^2 \cos^3\gamma \, d\gamma = \frac{4}{3} \beta h^2,$$

d'où la loi de Rayleigh après désaimantation rotationnelle :

$$\mathcal{J} = \chi h + R h^2, \quad \text{avec} \quad \chi = \frac{\alpha\pi}{2} \quad \text{et} \quad R = \frac{4}{3}\beta.$$

Deuxième cas. — A partir de la position du cas 1, le champ tourne d'un angle θ sans changer de module (position p', *fig.* 1). Trois catégories de directions de grains sont à considérer suivant qu'elles se trouvent dans les secteurs 1, 2 ou 3.

Secteur 1. — Les grains décrivent suivant chaque direction une courbe d'hystérésis descendante et les composantes irréversibles d'aimantation suivant x et y sont

$$\left.\begin{matrix} I_{irx1} \\ I_{iry1} \end{matrix}\right\} = \beta h^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\cos^2\gamma - \frac{1}{2}(\cos\gamma - \cos(\theta+\gamma))^2\right]\begin{bmatrix}\sin\gamma \\ \cos\gamma\end{bmatrix} d\gamma.$$

Secteur 2. — Les grains décrivent également une courbe d'hystérésis descendante, les composantes irréversibles d'aimantation étant

$$\left.\begin{matrix} I_{irx2} \\ I_{iry2} \end{matrix}\right\} = \beta h^2 \int_0^{\theta} \left[1 - \frac{1}{2}(1 - \cos(\theta-\gamma))^2\right]\begin{bmatrix}-\sin\gamma \\ \cos\gamma\end{bmatrix} d\gamma.$$

Secteur 3. — Les grains décrivent une courbe ascendante d'hystérésis avec

$$\left.\begin{matrix} I_{irx3} \\ I_{iry3} \end{matrix}\right\} = \beta h^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2(\gamma-\theta)\begin{bmatrix}-\sin\gamma \\ \cos\gamma\end{bmatrix} d\gamma.$$

La composante réversible est dirigée suivant le champ et ne change pas de valeur. Plaçons-nous dans le cas particulier ou $\theta = \pi/2$ (position p'', *fig.* 2). Les composantes sont alors

$$I_{irx1} = \frac{1}{6}\beta h^2, \qquad I_{irx2} = -\beta\left(\frac{\pi}{4} + \frac{1}{6}\right)h^2, \qquad I_{irx3} = 0,$$

$$I_{iry1} = \frac{1}{2}\beta h^2, \qquad I_{iry2} = \frac{5}{6}\beta h^2, \qquad I_{iry3} = 0;$$

d'où les composantes de l'aimantation globale $\mathcal{J}$:

$$\mathcal{J}_x = -\frac{\alpha\pi}{2} h - \beta\frac{\pi}{4} h^2, \qquad \mathcal{J}_y = \frac{4}{3}\beta h^2.$$

Ces relations montrent que l'aimantation suit le champ quand ce dernier a tourné de $\pi/2$. Le modèle de Preisach rend compte du déphasage que prend l'aimantation quand le champ varie en direction. Ce déphasage est ici un retard sur le champ.

Troisième cas. — Le champ continue sa rotation et parvient pour $\theta = \pi$ à la position p'''. A partir de cette position, les directions du plan ont « vu » le champ h. Le champ continuant à tourner, les grains décrivent alors suivant toutes les directions du plan des courbes d'hystérésis descendantes à partir du champ maximal h. L'état magnétique rotationnel à champ constant est fixé ou « accommodé ».

Les composantes de l'aimantation suivant les axes x et y de la figure 2 sont alors

$$I_r = I_{ry} = -\chi h,$$

$$I_{iry} = -\beta h^2 \int_0^\pi \left[1 - \frac{1}{2}(1 - \cos\gamma)^2\right] \cos\gamma \, d\gamma = -\frac{1}{2}\pi\beta h^2 = -\frac{3}{8}\pi R h^2,$$

$$I_{irx} = -\beta h^2 \int_0^\pi \left[1 - \frac{1}{2}(1 - \cos\gamma)^2\right] \sin\gamma \, d\gamma = -\frac{2}{3}\beta h^2 = -\frac{1}{2} R h^2,$$

où χ et R sont les coefficients de la courbe de première aimantation acquise à l'aide d'un champ unidirectionnel, l'état initial étant l'état désaimanté rotationnel.

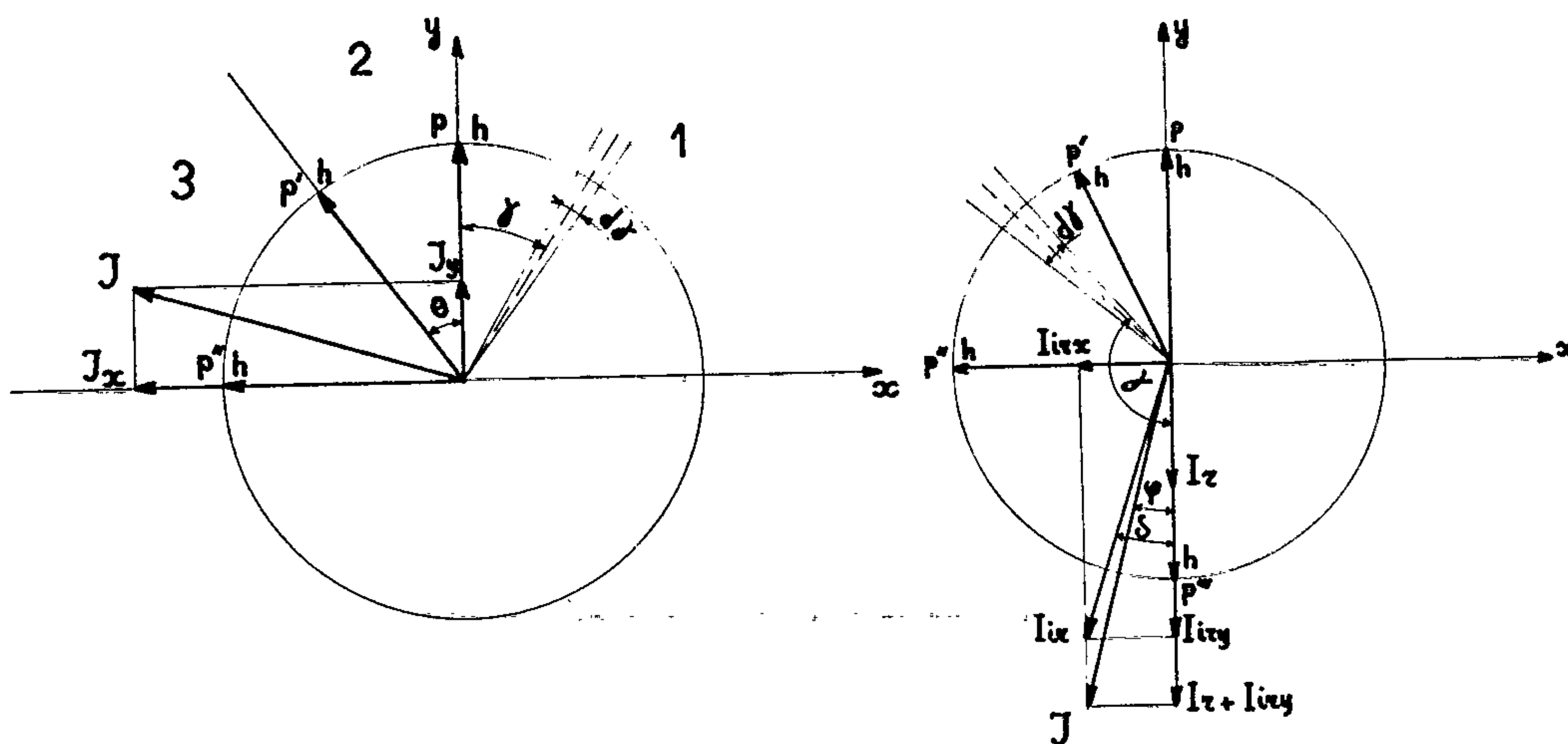


Fig. 1. Fig. 2.

Ces résultats valables pour un cyclage rotationnel à champ constant accommodé montrent :

1° que les composantes réversible I_r et irréversible I_{ir} de l'aimantation sont constantes;

2° que l'aimantation suit le champ avec un retard φ constant (*fig.* 2) s'exprimant en fonction de h à l'aide de la loi parabolique

$$\operatorname{tg}\varphi \# \varphi \# \frac{R}{2\chi} \frac{h}{1 + \frac{3\pi R}{8\chi} h} \simeq \frac{R}{2\chi} h - \frac{3\pi}{16} \frac{R^2}{\chi^2} h^2$$

de pente initiale $R/2\chi$;

3° que la composante irréversible fait toujours un angle constant δ avec le champ tel que

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{2} R h^2 \frac{8}{3\pi R h^2} = \frac{4}{3\pi} = \operatorname{tg} 23^\circ.$$

L'expression des composants de l'aimantation permet de donner un développement limité en fonction du champ de l'aimantation globale $\mathcal{J}$ au voisinage de $h = 0$. On trouve

$$\mathcal{J} = \chi h + \frac{3\pi}{8} R h^2 + \frac{1}{8} \frac{R^2}{\chi} h^3.$$

Ce dernier résultat place la courbe d'aimantation rotationnelle au-dessus de la courbe de première aimantation unidirectionnelle, l'état initial étant l'état désaimanté rotationnel.

Ces résultats théoriques donnent au rapport des pertes par hystérésis rotationnelle W_r à celles des pertes par hystérésis alternative W_h dans un champ h faible, la valeur

$$\frac{W_r}{W_h} = \frac{2\pi I_{irx} h}{\frac{4}{3} R h^3} = \frac{3\pi}{4} \neq 2,36,$$

en accord avec les résultats expérimentaux de certains auteurs [(3), (4)]. Les limites de validité des résultats précédents sont celles du domaine de Rayleigh. Pour des champs intenses notons que l'expérience met aussi en évidence un état stationnaire rotationnel avec pour l'aimantation, des composantes réversible et irréversible de module constant (5).

Le modèle de Preisach généralisé est ici employé après désaimantation rotationnelle. Il pourrait évidemment être utilisé après désaimantation unidirectionnelle en faisant une hypothèse sur la répartition des parois dans l'espace après cette désaimantation. Nous rappelons que ce modèle échoue dans le cas où apparaît une cause de reptation. Ce cas se présente quand le champ tournant est la résultante de deux champs perpendiculaires : l'un alternatif, l'autre fixe (6).

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) F. Preisach, *Z. Physik*, 94, 1935, p. 277.
(2) L. Néel, *Cahiers de Physique*, 12, 1942, p. 1; 13, 1943, p. 18.
(3) F. J. Brailsford, *Inst. Electr. Engrs*, 83, 1938, p. 566-575.
(4) Kornetzki et Lucas, *Z. Physik*, 142, 1955, p. 70.
(5) J. Bonnefous, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 622.
(6) Lliboutry, *Ann. Phys.*, 6, 1951, p. 731.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquée 24, rue du Retrait, Paris 20e.*)

MAGNÉTISME. — *Préparation et propriétés ferrimagnétiques d'un spinelle à base de titane et de manganèse.* Note (*) de MM. **André Lecerf** et **Gérard Villers**, transmise par M. Louis Néel.

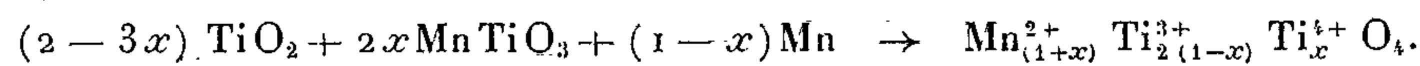
Description d'une méthode de préparation de nouveaux matériaux ferrimagnétiques à structure spinelle à base de manganèse bivalent et de titane tri-et tétravalent. On donne les valeurs du paramètre de la maille cristalline et les aimantations spontanées mesurées à basses températures. On propose une interprétation des résultats obtenus.

Il existe actuellement deux composés oxygénés du titane et du manganèse à structure spinelle : l'orthotitanate Mn_2TiO_4 où le titane est tétravalent et le composé $MnTi_2O_4$ dans lequel le titane se présente à l'état trivalent.

L'orthotitanate a été préparé par Holgerson et Herlin ([1]) en faisant réagir les oxydes TiO_2 et MnO avec le chlorure de sodium comme fondant. $MnTi_2O_4$ s'obtient en réduisant TiO_2 par le manganèse métallique à environ 1 400°C. Sa synthèse a été faite pour la première fois par l'un de nous ([2]) qui a signalé également l'existence d'une solution solide entre $MnTi_2O_4$ et Mn_2TiO_4. Cette dernière peut se représenter par la formule $Mn^{2+}_{(1+x)}\,Ti^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$.

L'objet de cette Note est de décrire la préparation et de donner les propriétés cristalline et magnétiques du composé correspondant à la composition $Mn^{2+}_{1,54}\,Ti^{3+}_{0,92}\,Ti^{4+}_{0,54}\,O_4$, qui, dans l'étendue de la solution solide, possède le moment sensiblement le plus élevé. Le caractère fortement réducteur de Ti^{3+} ([2]) exclut la présence de manganèse à un degré d'oxydation supérieur à 2.

Il semblait possible, *a priori*, de préparer ce produit par réaction en phase solide entre $MnTi_2O_4$ et Mn_2TiO_4; cependant, nous n'avons pu, par ce procédé, obtenir un résultat satisfaisant. La méthode de préparation adoptée consiste à réduire, par du manganèse métallique, un mélange de TiO_2 et de métatitanate de manganèse $MnTiO_3$. La température de chauffage optimale est de l'ordre de 1 100°C. Ce mode opératoire est valable pour les différentes valeurs de x. Plusieurs réactions ont lieu et l'on peut les schématiser par l'équation



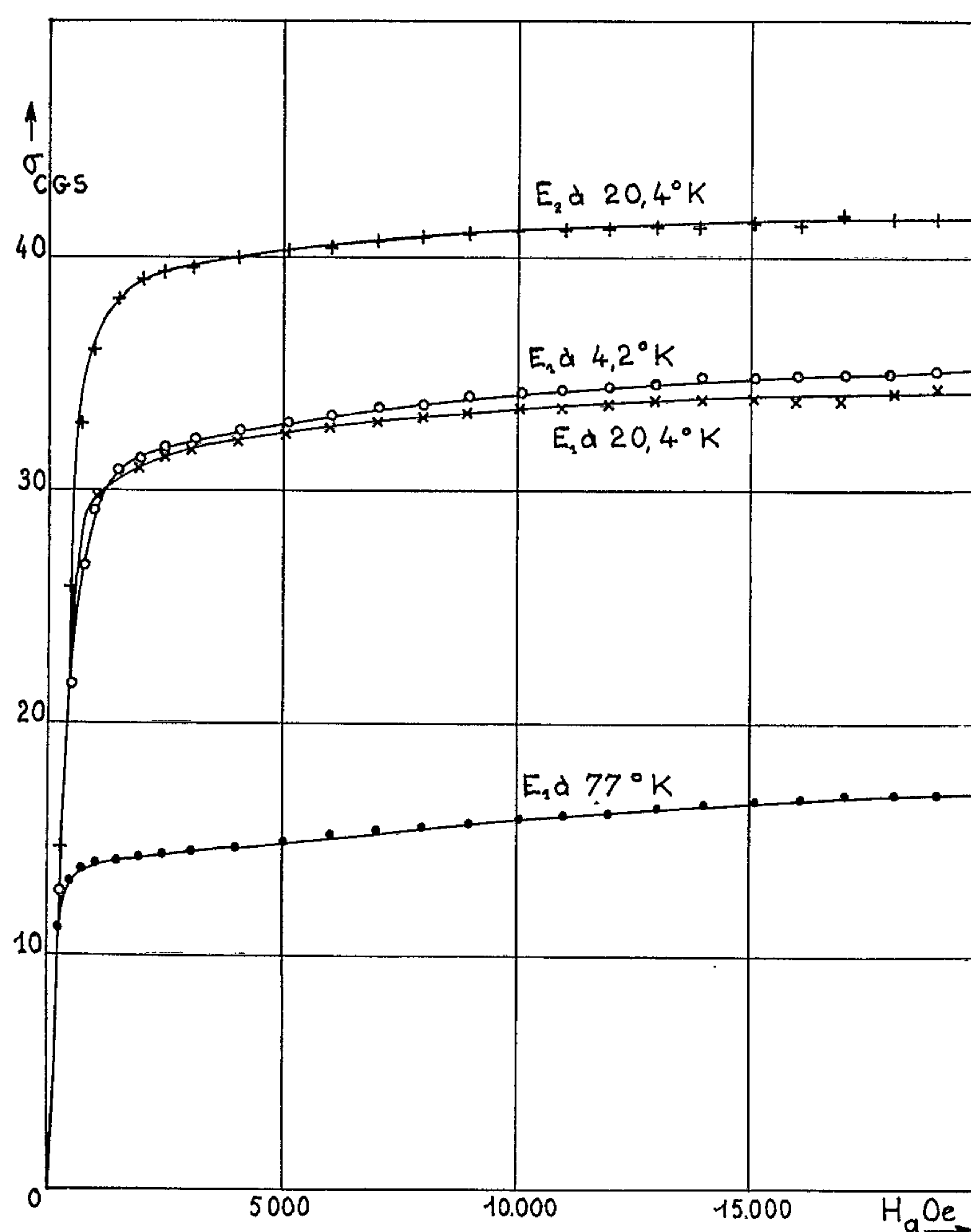
$$(2-3x)\,TiO_2 + 2x\,MnTiO_3 + (1-x)\,Mn \rightarrow Mn^{2+}_{(1+x)}\,Ti^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4.$$

En opérant dans ces conditions, le produit peut contenir deux autres phases : du manganèse et de l'oxyde MnO. Un traitement à l'acide chlorhydrique permet l'élimination du métal et de son oxyde; d'ailleurs, des diagrammes X, même fortement surexposés, ne présentent aucune raie supplémentaire.

Les mesures de paramètre cristallin et de moments magnétiques ont été faites sur deux échantillons E_1 et E_2 ayant subi les traitements ther-

miques suivants : E_1 et E_2 ont d'abord été chauffés sous argon à 1 100C°. E_1 est ensuite refroidi de 1 100 à 700°C en 2 h, alors que E_2 a été recuit 15 h à 800°C puis 30 h à 700°C. Au-dessous de cette température, E_1 et E_2 se refroidissent normalement dans le four.

L'analyse aux rayons X a montré que E_1 et E_2 ont des paramètres de même valeur et égale à $8{,}65_6$ Å; par contre, comme nous le verrons par la suite, les propriétés magnétiques sont différentes. Sur ces matériaux nous



avons mesuré le moment magnétique σ, par unité de masse, en fonction du champ appliqué H_a aux températures de l'azote, l'hydrogène et l'hélium liquides. Certaines de ces variations sont représentées graphiquement par les courbes ci-contre. On remarque, à la température de l'hydrogène liquide, que les valeurs des aimantations, au voisinage de la saturation, diffèrent nettement entre E_1 et E_2, ce qui montre l'importance des traitements thermiques. La valeur de la saturation absolue de E_1 et E_2, exprimée en magnétons de Bohr (μ_B) et rapportée à la molécule-gramme, est respectivement de 1,40 et 1,70 μ_B. Le point de Curie est situé vers 100°K.

On peut expliquer l'écart des valeurs des aimantations absolues par une répartition différente des ions métalliques sur les deux sites cristallographiques du spinelle. En effet, $MnTi_2O_4$ est un spinelle normal (²), les ions Mn^{2+} occupent, dans la structure cristalline, les sites tétraédriques A et Ti^{3+} les sites octaédriques B. D'ailleurs, dans tous les composés oxygénés, connus jusqu'à présent, le titane trivalent a une préférence marquée pour la coordinance 6. On peut penser que, dans nos produits, les ions Ti^{3+} occupent les positions octaédriques.

Barth et Posnjak (³) ont déterminé la structure de Mg_2TiO_4 et déduit que ce spinelle était inverse. Par analogie, et c'est une supposition vraisemblable, nous admettrons que Mn_2TiO_4 a la même répartition ionique; en conséquence, le titane tétravalent se placerait également dans les cavités octaédriques. Il n'est pas exclu, toutefois, qu'une fraction des ions Ti^{4+} occupent, suivant les conditions de préparation, les sites tétraédriques.

En conclusion, d'après ces hypothèses, la distribution probable des cations pourrait être la suivante :

Les sites A seraient occupés par du manganèse et une petite quantité d'ions Ti^{4+} que nous désignerons par ε et les sites B par le manganèse restant, le titane trivalent et la presque totalité des ions Ti^{4+}. Cette distribution peut se représenter par la relation suivante :

$$(1-\varepsilon)\,Mn^{2+},\ \varepsilon Ti^{4+}[0{,}92\,Ti^{3+},\ (0{,}54+\varepsilon)\,Mn^{2+},\ (0{,}54-\varepsilon)\,Ti^{4+}]\,O_4,$$

dans laquelle les termes entre crochets se rapportent aux sites octaédriques.

En appliquant la théorie du ferrimagnétisme de L. Néel (⁴), le moment est maximal pour une valeur nulle de ε, c'est l'hypothèse supplémentaire que nous adopterons pour l'échantillon E_2; hypothèse appuyée par le fait qu'en faisant varier les conditions thermiques de préparation, nous n'avons pas trouvé de moment supérieur à $1{,}70\ \mu_B$. Pour l'échantillon E_1, qui n'a pas subi de recuit, la valeur de ε ne serait plus nulle, d'où une baisse de moment.

Dans de prochaines publications nous donnerons les propriétés magnétiques de solutions solides correspondant à des valeurs de x différentes et nous envisagerons également la substitution du titane par d'autres cations trivalents et le manganèse par d'autres ions bivalents.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(¹) S. Holgerson et A. Herlin, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 198, 1931, p. 69.

(²) A. Lecerf, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 13, 1962, p. 7); A. Lecerf et A. Hardy, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 131.

(³) T. F. W. Barth et E. Posnjak, *Z. Krist.*, 82, 1932, p. 328.

(⁴) L. Néel, *Ann. Phys.*, 4, 1938, p. 137.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide,*
C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences de Talence, Gironde.)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Influence de la température de carbonisation sur le temps de relaxation spin-réseau des charbons en présence d'oxygène.* Note (*) de MM. **Jacques Hervé** et **Jacques Pescia**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — Nous avons effectué une mesure des temps de relaxation spin-réseau T_1 sur des échantillons de charbons naturels (mines de Faulquemont) provenant du Laboratoire du Professeur Uebersfeld. Nous avons étudié quatre échantillons de ces charbons respectivement carbonisés aux températures de 300, 400, 550 et 600°C. Les charbons que nous avons utilisés ont été laissés en contact avec l'air libre; on sait que dans ces conditions ils ont fixé une certaine quantité d'oxygène, quantité déterminée par la pression atmosphérique. De tels charbons seront appelés dans la suite « charbons normaux » par opposition aux charbons « dégazés » obtenus en effectuant sur des charbons normaux un pompage convenable qui les débarrasse de l'oxygène qu'ils contenaient. Les détails du procédé de mesure ont été décrits dans une Note précédente [1]. Les résultats de nos mesures sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Charbons	Faulquemont	normaux.	
Température de carbonisation (°C)...	300	400	550	600
$T_1 . 10^7$ (s)........................	1,77	1,90	2,20	1,79

Notre but dans la présente Note est d'interpréter ces résultats et en particulier d'élucider le rôle de l'oxygène, comme intermédiaire dans la relaxation spin-réseau.

1. Position du problème. — 1.1. *Relation entre* T_1 *et la température de carbonisation.* — Nous avons tracé (*fig.* 1) la courbe représentant la variation du temps T_1 en fonction de la température de carbonisation Θ. Sur cette même figure, nous avons tracé également la courbe qui donne d'après la référence [2] le nombre N_C des centres paramagnétiques de charbon en fonction de Θ. L'analogie de ces deux courbes nous a amenés à penser que les deux phénomènes pouvaient être liés, en d'autres termes, que T_1 devrait croître avec le nombre de centres N_C.

1.2. *Rôle de l'oxygène dans la relaxation.* — En présence d'oxygène (*fig.* 2), deux voies s'offrent à la relaxation spin-réseau :

— une voie directe, où l'énergie passe sans intermédiaire des spins au réseau;

— une voie indirecte, où l'énergie passe d'abord des spins aux molécules d'oxygène, puis de ces molécules au réseau.

Nous allons voir que, d'après le résultat de nos mesures la voie directe est nécessairement moins efficace que la voie indirecte. En effet, si la relaxation d'un charbon normal s'effectuait directement rien ne la distinguerait de celle d'un charbon dégazé. Dans ces conditions, les deux types de charbons devraient présenter des T_1 du même ordre et obéissant à une même loi de variation en fonction du nombre de centres. Or, précisément aucune de ces deux conditions n'est réalisée. Les mesures de Théobald [3] ont montré en effet, que le T_1 des charbons dégazés d'une part était beaucoup plus long que celui des charbons normaux, d'autre part diminuait quand le nombre des centres croissait. Ainsi la relaxation des charbons

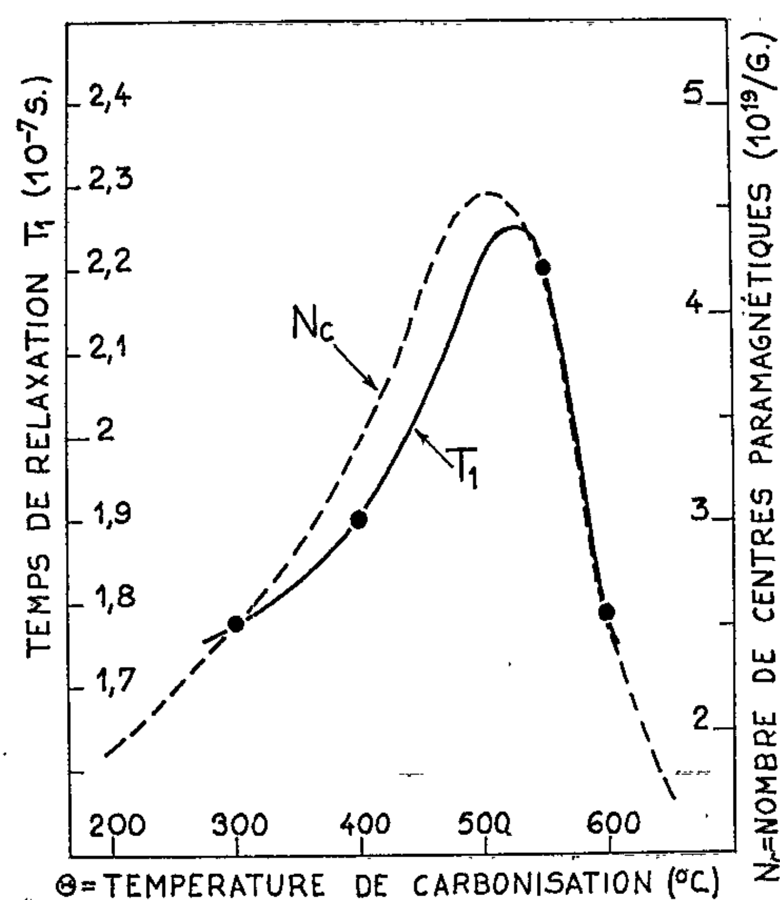


Fig. 1. — Variation de T_1 en fonction de la température de carbonisation Θ (courbe en trait plein). Variation du nombre de centres paramagnétiques de charbon N_C en fonction de Θ (pointillés).

normaux s'effectue par l'intermédiaire de l'oxygène, ce qui confirme des travaux antérieurs [(4), (5)]. En résumé, nos mesures ont prouvé d'une part que T_1 est fonction croissante du nombre de centres de charbon, et d'autre part que l'explication doit en être cherchée dans le rôle des molécules d'oxygène.

2. Calcul thermodynamique. — Nous allons développer un calcul inspiré de celui effectué par Goldsborough, Mandel et Pake [6] pour un problème différent. Nous désignerons par θ_C, θ_O, θ_R et U_C, U_O, U_R les températures et les énergies internes respectivement des spins, des molécules d'oxygène et du réseau, par S_C, S_O et g_C, g_O les spins et les facteurs g respectivement du charbon et de l'oxygène, et par H le champ directeur. La probabilité de transition P induite par le champ RF, les constantes de temps T_{CO}, T_{OR} et T_{CR} pour les échanges d'énergie entre les trois systèmes sont définies sur la figure 2.

Nous négligerons l'action du champ hyperfréquence sur l'oxygène, dont la fréquence de Larmor est très différente de celle du charbon ([7]).

D'après la théorie du paramagnétisme ([8]) les énergies internes U_C et U_O s'écrivent

(1) $$U_C(\theta) = -\frac{N_C K_C}{\theta},$$

(2) $$U_O(\theta) = -\frac{N_O K_O}{\theta},$$

avec

(3) $$K_C = S_C(S_C+1)\frac{(g_C \mu_B)^2}{3k} H^2$$

(4) $$K_O = S_O(S_O+1)\frac{(g_O \mu_B)^2}{3k} H^2.$$

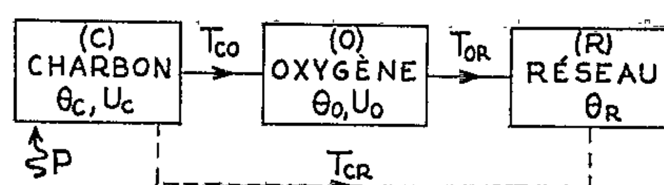


Fig. 2. — Relaxation spin-réseau des charbons. Schéma thermodynamique.

L'équilibre des systèmes thermodynamiques de charbon et d'oxygène s'écrit :

(5) $$-PU_C(\theta_C) = \frac{U_C(\theta_C) - U_C(\theta_O)}{T_{CO}},$$

(6) $$\frac{U_C(\theta_C) - U_C(\theta_O)}{T_{CO}} = \frac{U_O(\theta_O) - U_O(\theta_R)}{T_{OR}}.$$

Des équations (1), (2), (5) et (6) on déduit

$$\frac{\theta_C}{\theta_R} = 1 + P\left(T_{CO} + \frac{N_C K_C}{N_O K_O} T_{OR}\right).$$

D'autre part, la loi de saturation donne

$$\frac{\theta_C}{\theta_R} = 1 + PT_1,$$

d'où enfin

$$T_1 = T_{CO} + \frac{N_C}{N_O}\frac{K_C}{K_O} T_{OR},$$

T_1 est bien fonction croissante de N_C; de plus les valeurs mesurées de T_1 suivent effectivement une loi linéaire en fonction de N_C. La loi expérimentale est

$$T_1 = 1{,}1.10^{-7} + 2{,}6.10^{-27} N_C,$$

où T_1 est exprimé en secondes et N_C est le nombre de centres paramagnétiques contenus dans 1 g de charbon. En comparant cette loi expérimentale à la formule (7) on en déduit

$$T_{CO} = 1,1.10^{-7}\,\text{s}, \qquad \frac{T_{OR}}{N_O} = 4,7.10^{-26}.$$

[K_C/K_O a été déterminé à partir des mesures de susceptibilité ([9])].

T_{OR}, temps de relaxation de l'oxygène peut être évalué grossièrement à 10^{-10} s d'après la largeur de raie de l'oxygène gazeux ([7]). On en déduit que N_O (nombre de molécules d'oxygène par gramme de charbon) est de l'ordre de 2.10^{15}.

Conclusion. — Nous avons mesuré le temps de relaxation T_1 spin-réseau d'une série de charbons, en présence d'oxygène. Nous avons interprété la variation de T_1 en fonction de la température de carbonisation, en la reliant au nombre de centres paramagnétiques du charbon. Nous avons prouvé que la relaxation spin-réseau s'effectue à l'aide d'un système intermédiaire constitué par les molécules d'oxygène. La particularité du processus rencontré ici est la suivante : L'énergie interne du système intermédiaire est ici plus faible que celle du système de spins résonnant. C'est là un cas peu courant. Dans la plupart des cas où la relaxation s'effectue à l'aide d'un système intermédiaire, l'énergie interne de celui-ci est grande devant celle des spins. Citons par exemple la relaxation des noyaux par l'intermédiaire d'impuretés paramagnétiques et la relaxation des spins électroniques par l'intermédiaire du réservoir de l'échange. Nous entreprenons actuellement la mesure précise des charbons dégazés dont la relaxation s'effectue par la « voie directe ».

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) J. Pescia et J. Hervé, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4621.
(2) D. E. G. Austen, D. J. E. Ingram et J. G. Tapley, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 400.
(3) J. G. Theobald, *Thèse Ann. Phys.*, 7, nos 11-12, 1962, p. 585.
(4) D. J. E. Ingram et J. G. Tapley, *Chem. Industr.*, 1955, p. 568.
(5) J. Uebersfeld et E. J. Erb, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 340.
(6) J. P. Goldborough, M. Mandel et G. E. Pake, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 13.
(7) R. Beringer et J. G. Castle, *Phys. Rev.*, 1949, p. 1963.
(8) L. Brillouin, *J. Phys. Chim. Hist. nat.*, 8, 1927, p. 74.
(9) G. Foëx, C. J. Gorter et L. J. Smits, *Constantes sélectionnées : Diamagnétisme et paramagnétisme.*

(*Université de Paris,*
Institut d'Électronique B. P. no 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Ondes cyclotroniques stationnaires dans la collision de deux faisceaux d'électrons.* Note (*) de MM. **Claude Étiévant** et **Mario Perulli**, transmise par M. Francis Perrin.

Le mécanisme d'instabilité au voisinage de la demi-fréquence cyclotronique intervenant dans la collision de deux faisceaux d'électrons dans un champ magnétique a été étudié dans un dispositif symétrique permettant la formation d'ondes stationnaires. Les longueurs d'onde ont été mesurées, elles confirment que les ondes excitées sont des ondes lentes dont la vitesse de phase est de l'ordre de la vitesse des faisceaux.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit des mesures mettant en évidence un mécanisme d'oscillation cyclotronique lié à la collision de deux faisceaux d'électrons dans un champ magnétique. Il avait été montré que les fréquences d'interaction mesurées étaient très légèrement inférieures à la demi-fréquence cyclotronique des électrons, ce qui est en accord avec la théorie des ondes « quasi électrostatiques » [([2]), ([3])]. L'étude qui suit porte sur la mesure des longueurs d'onde apparaissant dans ce mécanisme d'interaction. Il a été montré théoriquement ([2]), que lorsque la fréquence plasma des faisceaux est suffisamment faible vis-à-vis de la fréquence cyclotronique des électrons, la longueur d'onde d'interaction λ vérifie

$$\frac{1}{2\pi} K_{\parallel} V_f = \frac{V_f}{\lambda} \neq \frac{1}{2} F_{ce}, \tag{1}$$

V_f, vitesse des faisceaux d'électrons; F_{ce}, fréquence cyclotronique des électrons.

Méthode de mesure. — Le système d'ondes excité étant stationnaire pour des raisons de symétrie, il a été possible de mesurer la longueur d'onde d'interaction en déplaçant une sonde de Langmuir le long des faisceaux. Le signal collecté est proportionnel au courant reçu par la sonde, il est amplifié dans un amplificateur sélectif (en l'occurrence un analyseur de spectre réglé à son maximum de dispersion) et appliqué aux plaques de déflexion verticale d'un oscilloscope dont les plaques de déflexion horizontale sont soumises à une tension proportionnelle à la course de la sonde. Le système d'ondes stationnaires est donc directement enregistré sur l'écran de l'oscilloscope. La figure 1 représente un schéma de la chambre sur lequel est superposé un tel enregistrement à la même échelle. La méthode de mesure introduit une détection des ondes, de telle sorte que la distance entre deux maximums correspond à une demi-longueur d'onde. Sur la figure 1, il est clair par extrapolation que 13 demi-longueurs d'onde se sont établies entre les deux diaphragmes limitant la chambre d'interaction. Il a été possible en changeant les valeurs du champ magnétique et de la vitesse du faisceau, de faire varier ce nombre entre 5 et 25 environ.

Au-delà de cette valeur, c'est-à-dire pour de très faibles longueurs d'onde, l'instabilité ne se développe pas, ce qui semble résulter d'un amortissement important comme nous l'avons suggéré [1]. Les mesures de lon-

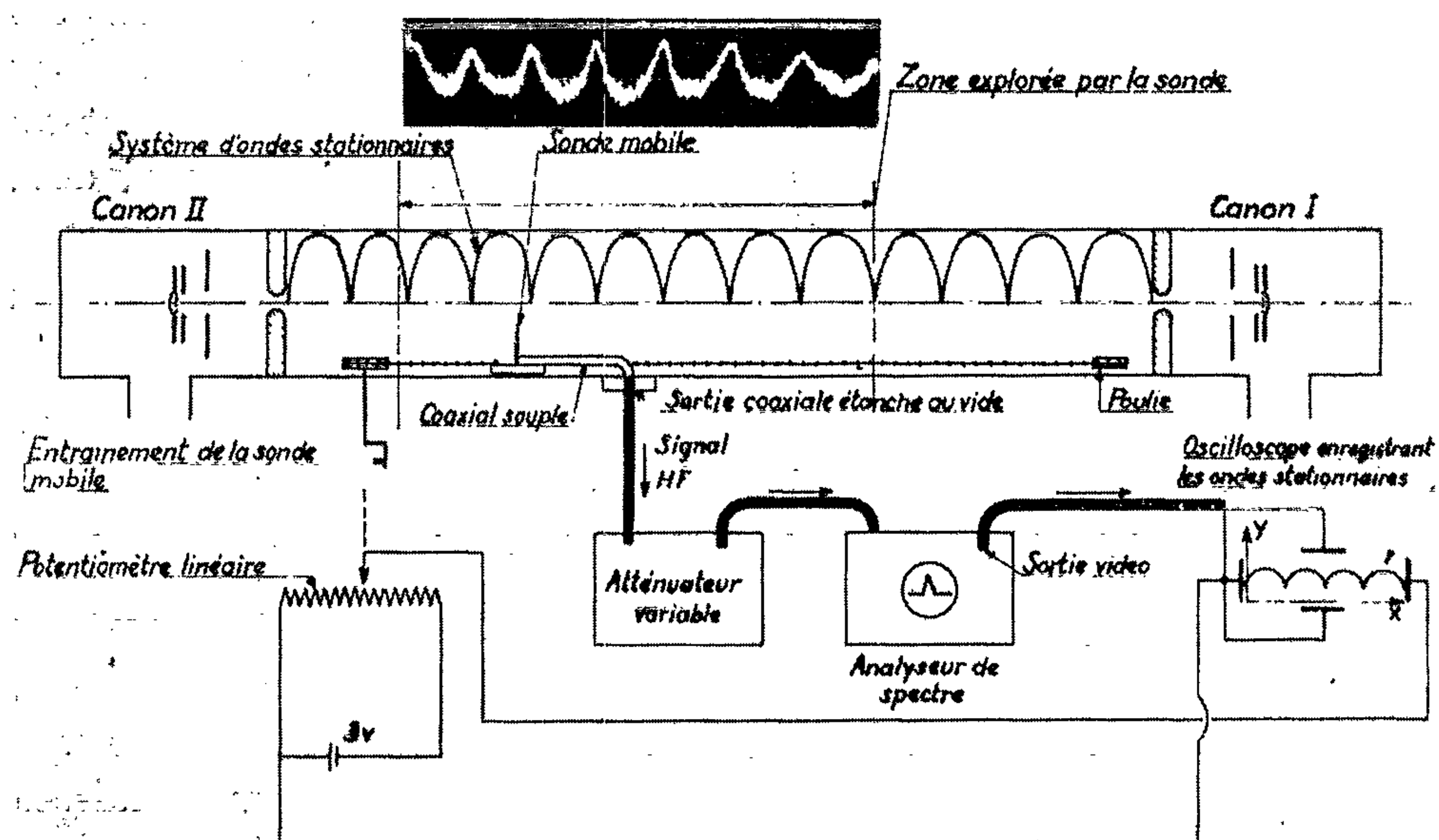
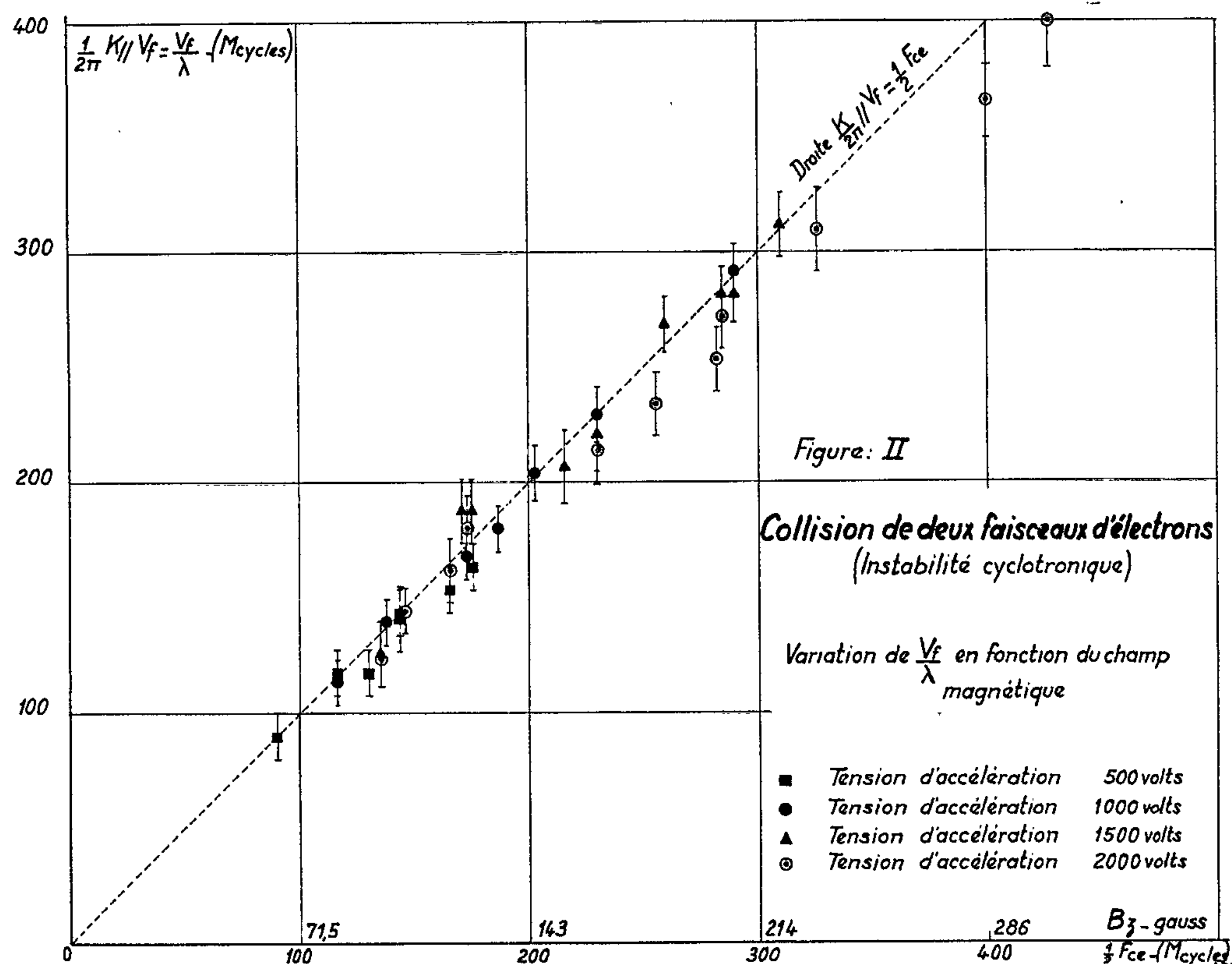


Fig. 1.



gueurs d'onde sont représentées sur la figure 2, où les variations de V_f/λ sont tracées en fonction de (1/2) F_{ce}.

Discussion des Résultats. — Pour expliquer l'interaction observée, il serait possible en plus du mécanisme proposé ([2]), de faire appel à un mécanisme lié au couplage entre une onde portée par les faisceaux et une oscillation électromagnétique propre de la cavité constituée par la chambre d'interaction. Toute hypothèse de ce genre semble, malgré tout, devoir être éliminée pour les deux raisons suivantes :

a. Les fréquences propres de la cavité sont discrètes et fixes, elles ne permettraient en aucun cas la variation continue de la fréquence que montrent nos observations lorsqu'on fait varier le champ magnétique.

b. Pour ces couplages faisceau-cavité un seul faisceau serait suffisant, la contre-réaction se faisant par la cavité; nous n'avons jamais observé d'oscillations avec un seul faisceau. De plus, nous pensons que l'accord satisfaisant qui existe entre les mesures de longueur d'onde et la relation (1) et également entre les fréquences d'interaction mesurées et calculées, confirment que l'interaction observée résulte bien du couplage entre l'onde « cyclotronique » d'un faisceau et l'onde « plasma » de l'autre faisceau.

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) C. Étiévant et M. Perulli, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2739.
([2]) C. Étiévant et M. Perulli, Rapport EURATOM-C. E. A.-FC-191, 1962.
([3]) F. F. Chen, Rapport EURATOM-C. E. A. (sous presse).

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Fréquencemètre électronique pour signaux électriques de basse fréquence.* Note (*) de M. **Guy Séguier**, transmise par M. Louis Néel.

La mesure précise de la fréquence d'un signal électrique alternatif, de forme d'onde quelconque, est possible en associant deux ponts à diodes. Ceux-ci, par commutation, permettent à chaque période la charge d'un condensateur sous une tension continue auxiliaire et sa décharge. Le courant moyen de charge est proportionnel à la fréquence jusqu'à plusieurs kilohertz.

Principe. — La tension u, de fréquence inconnue f, commande la conduction de deux ponts (*fig.* 1), montés tête-bêche, formés chacun de quatre diodes supposées parfaites. Une tension continue auxiliaire V charge complètement le condensateur C pendant chaque alternance positive de u (B et D équipotentiels); le courant de charge i_c traverse le milliampèremètre magnétoélectrique mA. La décharge s'effectue pendant l'alternance négative sans passer dans l'appareil de mesure. La valeur moyenne lue est $i_0 = \text{CV}f$.

Modes de fonctionnement. — Dans l'étude rigoureuse, nécessitée par la recherche de la précision maximale, il convient de tenir compte de l'imperfection des diodes et des perturbations réciproques des courants dus respectivement aux tensions u et V.

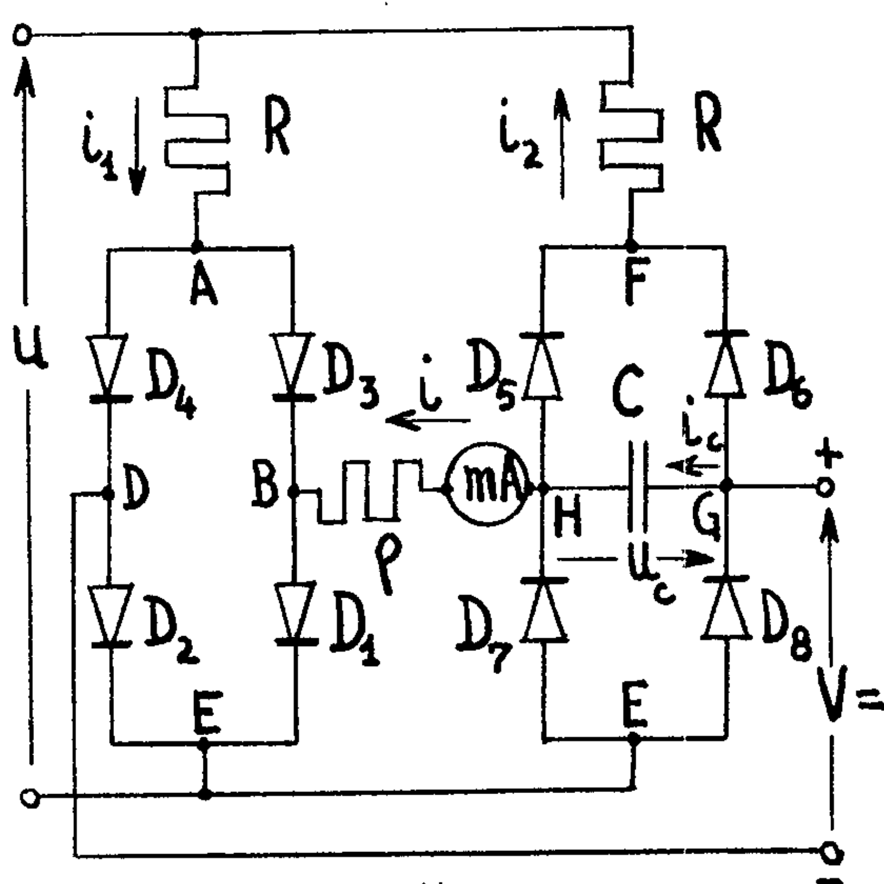


Fig. 1.

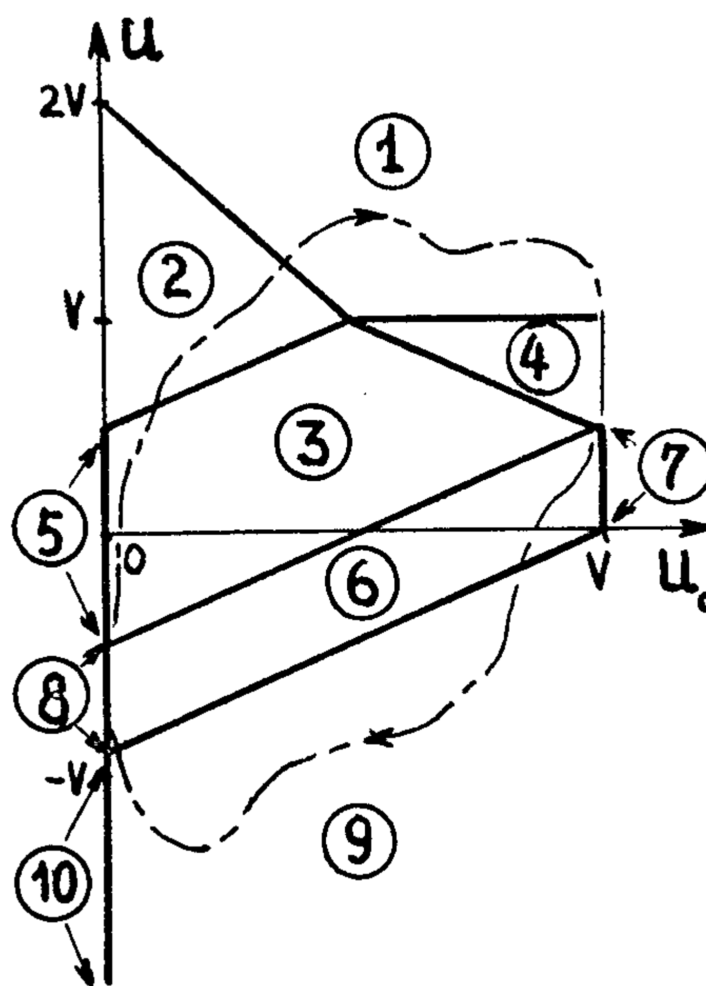


Fig. 2.

A chaque instant, les valeurs relatives des tensions u, V et u_c aux bornes de C, régissent l'état bloqué ou passant de chaque diode, ce qui donne au montage dix structures possibles correspondant à un nombre égal de zones dans le système d'axes u_c, u (exemple : *fig.* 2 pour $R = 2\rho$). Le chemin fermé décrit par le point figuratif, fonction de la forme d'onde de $u(t)$, traverse plusieurs de ces zones. L'étude théorique, en supposant les diodes parfaites, a donné les résultats résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

zone	Diodes conductrices	Conditions de passage	Relations importantes
1	D_1, D_2, D_3, D_4	$u > \frac{R}{\rho}(V-u_c)$ et $u > V$	si $u_c < V$, C se charge $\underline{i = i_c} = (V-u_c)/\rho$
2	D_1, D_4	$\frac{R}{\rho}(V-u_c) > u > \frac{\rho}{R}V + u_c$	C se charge $\underline{i = i_c} = i_1 = \frac{u+V-u_c}{R+\rho}$
3	D_1, D_4, D_6	$\frac{\rho}{R}V + u_c > u > u_c - V/2$ et $u < \frac{V(\rho+R) - u_c R}{2\rho}$	C se charge $\underline{i = i_c} = i_1 - i_2 = \frac{2u+V-2u_c}{2\rho+R}$
4	D_1, D_2, D_3, D_4, D_6	$V > u > \frac{V(\rho+R) - u_c R}{2\rho}$	si $u_c < V$, C se charge $\underline{i = i_c} = (V-u_c)/\rho$
5	D_1, D_4, D_5, D_6	$\underline{u_c = 0}$ et $\frac{\rho}{R}V > u > -\frac{V}{2}$	$i_c > 0$; zone où le point de fonctionnement ne peut rester
6	D_4, D_6, D_7	$u_c - \frac{V}{2} > u > u_c - V$	C se décharge ; $\underline{i = 0}$ $i_c = i_1 - i_2 = (2u+V-2u_c)/R$
7	D_3, D_4, D_6, D_7	$\underline{u_c = V}$ et $\frac{V}{2} > u > 0$	$i_c < 0$; zone où le point de fonctionnement ne peut rester
8	D_4, D_5, D_6, D_7, D_8	$\underline{u_c = 0}$ et $-\frac{V}{2} > u > -V$	u_c constant et nul $\underline{i = 0 = i_c}$
9	D_6, D_7	$u_c - V > u$	C se décharge ; $\underline{i = 0}$ $i_c = -i_2 = (u-u_c)/R$
10	D_5, D_6, D_7, D_8	$\underline{u_c = 0}$ et $-V > u$	u_c constant et nul $\underline{i = 0 = i_c}$

Quelle que soit la forme d'onde de u, la tension u_c ne peut devenir négative ou supérieure à V. *Quand le point de fonctionnement est dans une zone où la capacité se charge, les courants i et i_c se confondent; dans toutes les zones de décharge, i est nul* [1].

Pour que soient complètes la charge et la décharge, la quantité d'électricité débitée sous la tension u doit, à chaque alternance, être supérieure à CV et cela d'autant plus que ρ/R est plus grand.

Réalisation. — Nous avons réalisé un fréquencemètre portatif qui comporte, en cascade, une capacité de liaison, un écrêteur, un amplificateur à transistors rudimentaire (la linéarité n'est pas nécessaire) et les ponts de la figure 1. Dix sensibilités, de 2 à 2 000 Hz, sont obtenues par

variation de C ([2]). La tension d'entrée peut varier, *sans changement de borne*, de 5 mV à 500 V. Classe de précision indépendante de la fréquence : 1,5 %.

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) Le principal effet de l'imperfection des diodes est dû à leur seuil de tension qui entraîne un déplacement des limites des dix zones et, en particulier, un élargissement des zones 5, 7, 8 et 10. La traversée de 5 et 7, où i diffère respectivement de i_0 et de zéro, entraîne une erreur qu'il est facile de rendre négligeable.

([2]) C'est la réactance de l'appareil de mesure qui limite supérieurement la gamme des fréquences mesurables. L'emploi d'un voltmètre électronique permettrait d'approcher les fréquences où l'effet de la capacité des diodes devient sensible.

(*Institut Électromécanique, Lille.*)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Moteur à vitesse variable, à rotor bobiné, alimenté par des tensions d'impulsion.* Note (*) de MM. **Jean Coulon** et **Jean-Pierre Fournet**, transmise par M. Charles Camichel.

Réalisation d'un moteur polyphasé alimenté par des tensions d'impulsion obtenues à partir de thyratrons, et dont le rotor bobiné est alimenté en courant continu.

Dans une Note précédente [1], nous avons exposé comment on pouvait concevoir la réalisation d'un moteur universel, à vitesse variable, alimenté par des thyratrons.

Nous avions montré que le moteur ainsi conçu pouvait fonctionner à couple constant, mais en fait, sous cette forme, le couple et le rendement du moteur expérimental étaient faibles.

Dans le nouveau dispositif étudié, le stator comporte trois phases indépendantes bobinées, chacune d'elles créant, lorsqu'elle est parcourue par un courant, deux pôles de même nom opposés dans l'espace.

Le rotor est tétrapolaire : deux pôles nord et sud sont répartis alternativement sur sa périphérie.

Les phases du stator sont alimentées à partir du réseau alternatif triphasé par l'intermédiaire de thyratrons qui conduisent à tour de rôle.

Le rotor est alimenté par une source auxiliaire de courant continu, appliquée à des bagues, court-circuitées, du point de vue alternatif par un condensateur dont le but est d'éliminer au maximum les courants induits dans le rotor par le stator.

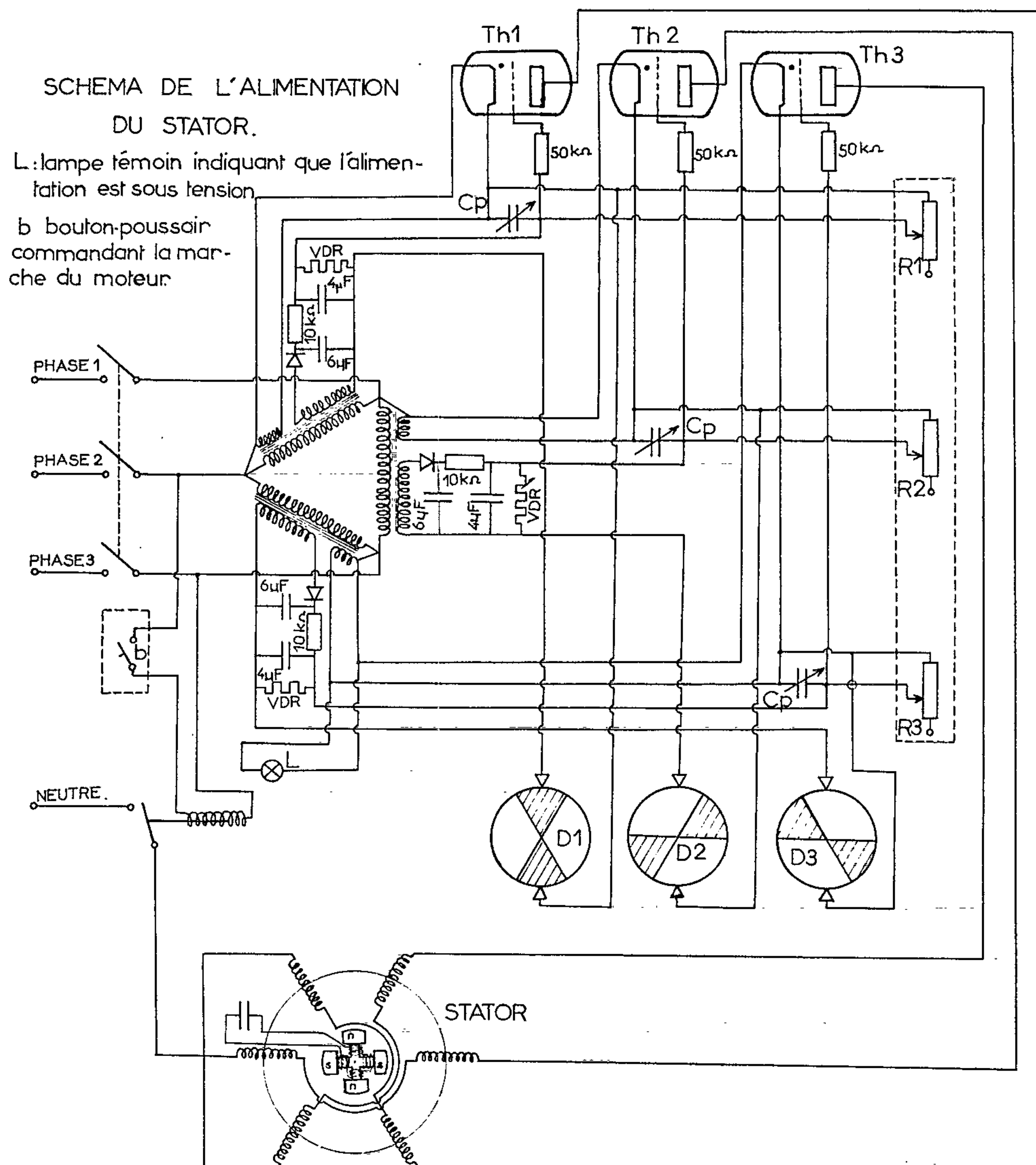
Dans ces conditions, si l'une des phases du stator est alimentée et crée deux pôles de même nom que ceux que lui oppose le rotor, une répulsion se produira et le moteur aura tendance à tourner, cela d'autant plus que l'autre paire de pôles du rotor sera attirée par les pôles de sens contraire du stator.

Pour que le mouvement se poursuive, il faut que le thyratron lié à la phase suivante devienne conducteur.

Cette opération s'effectue à l'aide du distributeur dont les lames sont schématisées en D_1, D_2, D_3. Sur chacune d'elles, frottent deux balais. Si les deux balais sont en contact avec la partie conductrice de chaque lame (partie hachurée sur la figure), une tension fortement négative est appliquée à la grille du thyratron correspondant qui est bloqué.

Par contre, si l'un des balais frotte sur la partie isolante, la grille du thyratron atteindra le potentiel de la cathode et le thyratron pourra être conducteur; cette conduction se produira avec un retard qui dépend de la constante de temps de décharge du condensateur C_p, qui relie la grille à la cathode.

On note que chaque phase est alimentée deux fois par tour de rotation, avec un décalage de $\pi/3$ entre phase. Si l'on a donc réglé les trois constantes de temps, R_1C_p, R_2C_p, R_3C_p, à la même valeur, on voit que les temps de conduction seront les mêmes pour les trois phases, mais différents pour une autre valeur de la constante de temps.



On obtient donc ainsi un dispositif de réglage de vitesse du moteur. On peut d'ailleurs asservir la constante de temps au couple du moteur, par exemple, pour obtenir un fonctionnement à couple constant.

(*) Séance du 5 juin 1963.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3813.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue des Écoles, Toulouse.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Dépolarisation magnétique de la lumière émise par bombardement électronique de l'hélium* 4. Note (*) de Mme **Annie Faure**, Mlle **Odette Nedelec** et M. **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, transmise par M. Louis Néel.

Pour certaines conditions d'excitation et d'observation, la lumière émise lors de la résonance optique d'une vapeur atomique peut être dépolarisée en présence d'un champ magnétique (1). L'étude du taux de polarisation en fonction du champ magnétique permet de déduire la durée de vie du niveau excité (2). Diverses mesures de durée de vie ont été ainsi faites [(3),(4)]. Elles sont limitées aux niveaux de résonance optique.

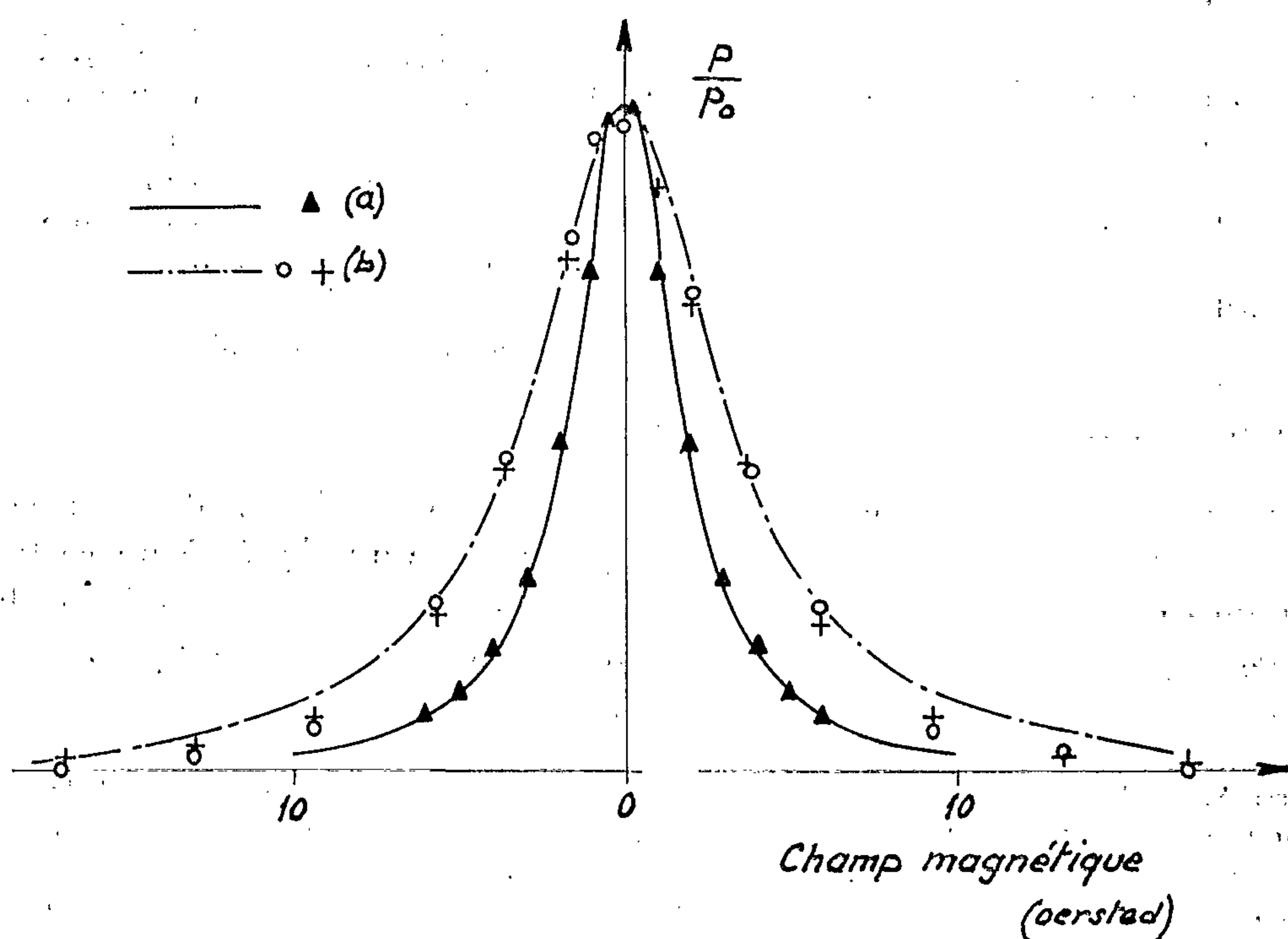
Les expériences de Skinner et Appleyard (5) reprises par de nombreux expérimentateurs (6) ont montré que la lumière émise par le bombardement d'une vapeur atomique par des électrons lents est polarisée. Il y a donc une excitation sélective des sous-niveaux Zeeman et, en outre, la direction du pinceau d'électrons impose une direction privilégiée. On doit donc s'attendre à observer des phénomènes analogues à ceux observés par excitation optique en lumière polarisée. La résonance magnétique de différents niveaux atomiques a pu ainsi être étudiée [(7), (8), (9)] et une modulation de la lumière émise lors de la résonance magnétique a été mise en évidence (10). Le but de cette Note est de montrer que la durée de vie de différents niveaux atomiques excités peut être déterminée en utilisant le bombardement par électrons lents pour réaliser une expérience de dépolarisation magnétique.

L'effet de dépolarisation magnétique nécessite une observation dans la direction Oz du champ magnétique et une excitation par une lumière polarisée en σ dans une direction Ox perpendiculaire au champ magnétique. Des conditions analogues peuvent être obtenues par bombardement électronique en conservant l'observation dans la direction du champ magnétique et en excitant la vapeur à l'aide d'un jet d'électrons perpendiculaire au champ. Toutefois, pour maintenir au sein de la vapeur une direction privilégiée, il est nécessaire que la trajectoire électronique ne soit pas trop perturbée par le champ magnétique.

En utilisant une cellule analogue à celles qui ont été employées pour les expériences de résonance magnétique (8) dans lesquelles la distance cathode-anode est de 4 mm, la déviation du jet électronique est négligeable pour des champs inférieurs à 20 gauss environ.

Les expériences actuelles ont été faites sur une cellule remplie d'hélium 4 à une pression d'environ 10^{-3} torr. Le champ magnétique créé par une combinaison de bobines en position de Helmholtz est étalonné avec une précision relative de 10^{-3} à l'aide de la résonance magnétique du niveau $6\,^3F_4$ du mercure dont le facteur de Landé a été déterminé précédemment.

L'image de la partie de la vapeur bombardée par les électrons est formée sur la fente d'entrée d'un monochromateur à réseau. La largeur de la fente utilisée, compatible avec un rapport signal-bruit suffisant, permet de séparer deux raies dont la longueur d'onde diffère de 10 Å. La détermination du taux de polarisation s'effectue en mesurant successivement l'intensité des composantes suivant Ox et Oy de la lumière émise par rotation d'un analyseur. Un artifice de mesure permet d'éliminer la polarisation instrumentale.



(a) Transition $4\,^1D_2 - 2\,^1P_1$. (b) Transition $3\,^1D_2 - 2\,^1P_1$.
Les courbes sont tracées d'après la formule théorique; les points sont expérimentaux.

Dans le cas de raies issues de niveaux de singulet, nous avons déterminé la valeur de la durée de vie τ de façon que les points expérimentaux se placent sur la courbe théorique d'équation (²)

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1+\left(\tau g \frac{eH}{m}\right)^2}.$$

La durée de vie ainsi déterminée est en accord satisfaisant avec les résultats obtenus par résonance magnétique (⁹). Toutefois, la valeur obtenue pour le niveau $4\,^1P_1$ ne doit être considérée comme étant seulement une durée de cohérence (³) liée au phénomène d'emprisonnement de la radiation $4\,^1P_1 - 2\,^1S_0$. La détermination de la durée de vie de ce niveau

nécessite une étude de l'évolution de cette durée de cohérence en fonction de la pression d'hélium.

Cette étude est actuellement en cours. Dans le cas de niveaux de triplets, il n'est pas possible de séparer les trois composantes du triplet par une méthode optique. La courbe de dépolarisation obtenue est donc la somme de trois courbes, liées à des niveaux de durée de vie et de facteur de Landé différents. L'exploitation ne peut en être faite qu'en introduisant des hypothèses incertaines sur l'intensité relative des trois composantes du triplet.

Transition étudiée.	Longueur d'onde (Å).	Niveau étudié.	Durée de vie déterminée (10^{-8} s).	Valeur obtenue par résonance magnétique (⁹).
$3^1D_2 - 2^1P_1$..........	6 679	3^1D_2	1,65 ± 0,1	1,65 ± 0,2
$4^1D_2 - 2^1P_1$..........	4 922	4^1D_2	3,80 ± 0,1	3,91 ± 0,2
$5^1D_2 - 2^1P_1$..........	4 389	5^1D_2	≠ 4,5	4,91 ± 0,2
$4^1P_1 - 2^1S_0$..........	3 964	4^1P_1	1,10 ± 0,1 (*)	-
$3^3D - 2^3P$...........	5 877		Structure fine non résolue	
$4^3D - 2^3P$...........	4 471			
$3^3P - 2^3S$...........	3 888			

(*) Durée de cohérence liée à l'emprisonnement de la raie.

En conclusion, cette méthode de détermination des durées de vie nécessite un équipement assez simple. Elle pourra être appliquée à un certain nombre de niveaux excités d'éléments en opérant soit en cellule scellée (gaz, éléments facilement vaporisables), soit sur des jets atomiques.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(¹) A. C. G. MITCHELL et M. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atomes*, Cambridge University Press, 1934, chap. V; P. PRINGSHEIM, *Fluorescence and Phosporescence*, Interscience, Publishers, 1949, chap. I, D-G.

(²) V. WEISSKOFT, *Ann. Phys.*, 9, 1931, p. 23; G. BREIT, *Rev. Mod. Phys.*, 5, 1933, p. 91.

(³) J. P. BARRAT, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 633.

(⁴) A. GALLACHER et A. CURIO, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 25.

(⁵) SKINNER, *Proc. Roy. Soc.*, A 112, 1926, p. 642; SKINNER-APPLEYARD, *Ibid.*, A 117, 1927, p. 224.

(⁶) En particulier : R. H. MC FARLAND et E. A. SOLTYSICK, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 2090 et 128, 1962, p. 1758.

(⁷) H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1125.

(⁸) J. C. PEBAY-PEYROULA, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 20, 1959, p. 721.

(⁹) B. DECOMPS, J. G. PEBAY-PEYROULA et BROSSEL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 941.

(¹⁰) Mlle O. NEDELEC et J. C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1951.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Laboratoire de Physique générale, Grenoble.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Multiplets fondamentaux du spectre d'étincelle du plutonium.* Note (*) de MM. **Jacques Bauche**, **Jean Blaise** et **Mark Fred**, présentée par M. Francis Perrin.

La structure des multiplets fondamentaux $5f^6\,7s$ (^8F et ^6F) du spectre d'étincelle du plutonium a été déterminée ainsi que les valeurs des facteurs de Landé des niveaux. Les positions des six niveaux manquants avaient été prévues par application de la théorie du couplage J_j; la comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques est très satisfaisante.

1. Nous avons publié récemment (1) les caractéristiques du multiplet fondamental $5f^6\,7s^2\,{}^7F$ du plutonium neutre (Pu I), à savoir l'énergie des sept niveaux, leur facteur de Landé, leur structure hyperfine et leur déplacement isotopique. L'observation des figures Zeeman et des raies autoabsorbées sur des spectres de ^{240}Pu obtenus à Argonne National Laboratory nous avait permis de terminer l'édification de ce multiplet, dont les niveaux les plus profonds avaient été trouvés par S. Gerstenkorn (2) en utilisant l'ensemble des informations fournies par l'étude du spectre d'absorption [(3), (4)], de l'effet Zeeman (5), et par ses mesures de structure hyperfine de ^{239}Pu et de déplacement isotopique ^{239}Pu-^{240}Pu. L'identification des niveaux avait été facilitée par le calcul des énergies et des facteurs de Landé de la configuration $5f^6\,7s^2$ (6).

2. Dans le spectre du plutonium une fois ionisé (Pu II), sept niveaux profonds des multiplets fondamentaux $5f^6\,7s\,{}^8F$ et ^6F ont été trouvés par J. R. Mc Nally et P. M. Griffin (7) grâce à l'effet Zeeman. Ces auteurs ont, en outre, déterminé 84 niveaux impairs ainsi que leurs facteurs de Landé.

Les spectrogrammes Zeeman déjà utilisés dans l'étude du spectre d'arc nous ont permis de trouver les six niveaux encore manquants des multiplets ^8F et ^6F, de confirmer la plupart des niveaux impairs de Mc Nally et Griffin et d'en établir 80 autres. Ce sont uniquement les résultats concernant les multiplets ^8F et ^6F que nous exposons ici.

3. Pour prévoir les positions théoriques des six niveaux manquants, nous avons essentiellement prolongé l'étude de Judd (8) sur les sept niveaux déjà connus. Le principe en est de chercher le résultat de l'addition d'un électron $7s$ au cœur Pu III $5f^6\,{}^7F\,J_1$, dont une bonne approximation est le multiplet fondamental Pu I $5f^6\,7s^2\,{}^7F\,J_1$, connu expérimentalement (1); l'interaction électrostatique H_1 entre le cœur et l'électron $7s$ est assez faible pour que le couplage soit nettement J_j (8) :

$$(f^6\,J_1,\, s_{1/2}) \rightarrow f^6 s\,J_2.$$

En couplage J_j pur, l'énergie relative d'un des niveaux sera la somme de l'énergie connue du parent $^7F\,J_1$ et de l'élément de matrice diagonal

$$(f^6\,{}^7F\,J_1,\, s_{1/2},\, J_2\,|\,H_1\,|\,f^6\,{}^7F\,J_1,\, s_{1/2},\, J_2).$$

D'autre part, les seuls éléments non diagonaux différents de zéro s'écrivent :

$$(f^6\,{}^7\mathrm{F}\,\mathrm{J}_2 \pm 1/2,\ s_{1/2},\ \mathrm{J}_2 \,|\, \mathrm{H}_1 \,|\, f^6\,{}^7\mathrm{F}\,\mathrm{J}_2 \mp 1/2,\ s_{1/2},\ \mathrm{J}_2).$$

Éléments diagonaux et non diagonaux ont été calculés grâce aux formules très simples (24) et (25) de Judd, en tenant compte *in extenso* des développements (") donnant la décomposition des niveaux réels appelés $^7\mathrm{F}\ \mathrm{J}_1$ en fonction de ceux du couplage LS pur, par exemple :

$$\begin{aligned} |[{}^7\mathrm{F}_4]) = {} & 0{,}917\,681\,|\,(100)\,(10)\,{}^7\mathrm{F}_4) \\ & + 0{,}206\,855\,|\,(210)\,(21)\,{}^5\mathrm{F}_4) \\ & + 0{,}178\,358\,|\,(111)\,(20)\,{}^5\mathrm{G}_4) + \ldots \quad \text{(au total 38 composantes).} \end{aligned}$$

Pour une valeur de J_2 donnée il n'existe qu'un ou deux niveaux; la matrice de H_1 se décompose donc ici en sous-matrices possédant au maximum deux lignes et deux colonnes.

TABLEAU I.

Niveaux.	Notation J_j $(\mathrm{J}_1, 1/2)\,\mathrm{J}_2$.	T_{exp} [K(*)].	T_{calc} [K(*)].	g_{exp}.	g_{calc}.	Cœur Pu III T[K(*)].
$^8\mathrm{F}_{1/2}$	(0, 1/2) 1/2	0	0	3,151	3,153	0
$^8\mathrm{F}_{3/2}$	(1, 1/2) 3/2	2 015,0	2 004	1,882	1,872	2 156
$^6\mathrm{F}_{1/2}$	(1, 1/2) 1/2	3 235,8	3 245	0,296	0,178	
$^8\mathrm{F}_{5/2}$	(2, 1/2) 5/2	3 969,9	3 965	1,669	1,668	4 270
$^6\mathrm{F}_{3/2}$	(2, 1/2) 3/2	5 502,1	5 501	1,166	1,180	
$^8\mathrm{F}_{7/2}$	(3, 1/2) 7/2	5 718,0	5 735	1,593	1,573	
$^8\mathrm{F}_{9/2}$	(4, 1/2) 9/2	7 278,8	7 277	1,544	1,539	6 133
$^6\mathrm{F}_{5/2}$	(3, 1/2) 5/2	7 498,5	7 480	1,318	1,309	
$^8\mathrm{F}_{11/2}$	(5, 1/2) 11/2	8 638,3	8 649	1,519	1,502	7 771
$^6\mathrm{F}_{7/2}$	(4, 1/2) 7/2	9 342,2	9 339	1,369	1,370	
$^8\mathrm{F}_{13/2}$	(6, 1/2) 13/2	9 707,9	9 719	1,484	1,468	9 191
$^6\mathrm{F}_{9/2}$	(5, 1/2) 9/2	10 726,4	10 714	1,391	1,383	10 251
$^6\mathrm{F}_{11/2}$	(6, 1/2) 11/2	11 799,3	11 786	1,373	1,376	

(*) 1 K = 1 cm^{-1}.

Les paramètres utiles sont l'intégrale G_3 (5 *f*, 7 *s*), et les énergies relatives des niveaux Pu III $^7\mathrm{F}\ \mathrm{J}_1$, égales en première approximation à celles de Pu I $^7\mathrm{F}\ \mathrm{J}_1$; la valeur de départ $\mathrm{G}_3 = 320\ \mathrm{cm}^{-1}$ déterminée par Judd à partir des sept niveaux déjà connus a servi à prévoir les positions des six autres; une fois ceux-ci découverts expérimentalement, nous avons trouvé que la valeur $\mathrm{G}_3 = 354\ \mathrm{cm}^{-1}$ et les énergies de Pu III $^7\mathrm{F}\ \mathrm{J}_1$ notées ci-dessus dans la colonne « Cœur Pu III » donnent un meilleur accord d'ensemble; le tableau I montre cet accord.

Enfin c'est selon la méthode exposée par Judd qu'ont été calculées les valeurs théoriques de *g* indiquées, toujours en tenant compte *in extenso* des développements des niveaux du cœur; ici encore l'accord avec les valeurs mesurées est satisfaisant, sauf pour le niveau $^6\mathrm{F}_{1/2}$.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) J. BLAISE, M. FRED, S. GERSTENKORN et B. R. JUDD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2403.

(2) S. GERSTENKORN, *Ann. Phys.*, 13e série, 7, 1962, p. 367.

(3) J. G. CONWAY, *J. Opt. Soc. Amer.*, 44, 1954, p. 276.

(4) L. BOVEY, *Spectrochimica Acta*, 10, 1958, p. 383.

(5) L. BOVEY et A. RIDGELEY, *A. E. R. E.*, R 3393, 1960.

(6) B. R. JUDD, Communication personnelle des résultats de G. S. Ofelt, W. G. Wybourne et J. G. Conway.

(7) J. R. MC NALLY Jr et P. M. GRIFFIN, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 162.

(8) B. R. JUDD, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 613.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise et Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, États-Unis.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Élargissement des raies d'hélium par effet Stark dans un arc sous pressions variables.* Note (*) de Mlle **Yvonne Leycuras**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'expérience montre que l'élargissement de la raie He_I 5 876 Å, en fonction de la température électronique du plasma, présente une discontinuité au voisinage de la température pour laquelle l'hypothèse d'adiabaticité des chocs atomes d'hélium-électrons est valable d'après le critère de Spitzer.

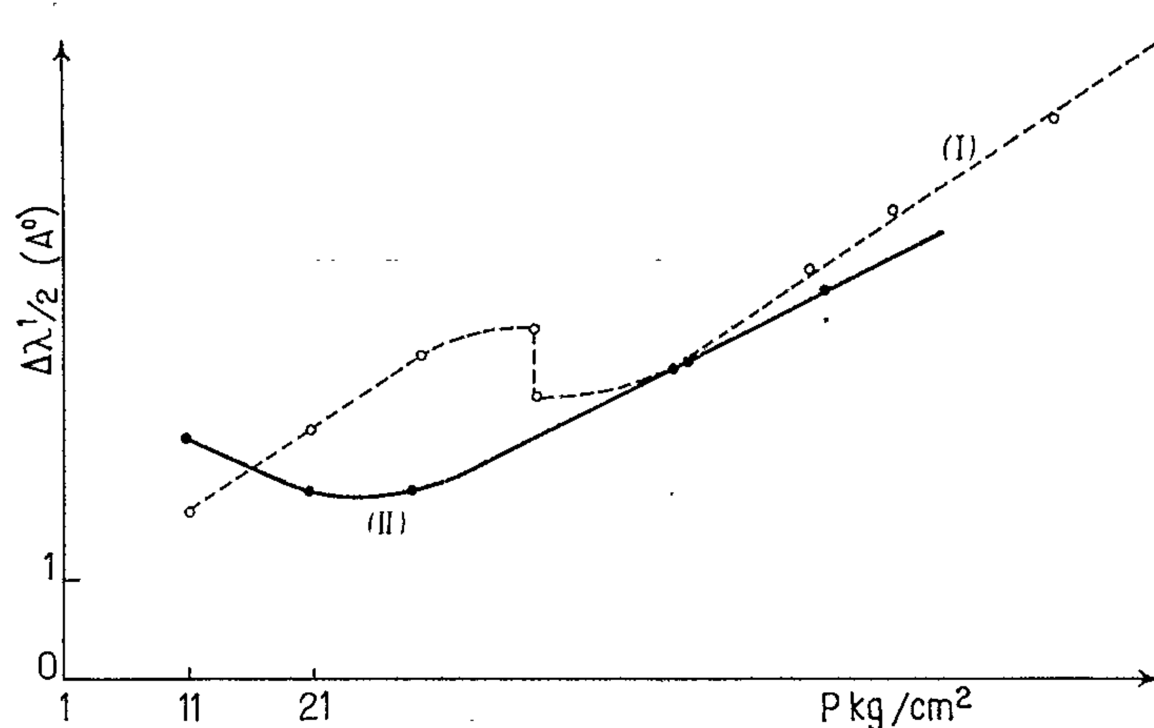
La largeur et le déplacement des raies He_I, émises par la colonne positive d'un arc dans l'hélium, a été étudiée en fonction de la pression, à l'aide d'un spectrographe à réseau. L'arc fonctionne en courant continu et son intensité est de l'ordre de 50 mA; avec une distance des électrodes de 1 mm environ.

La courbe $\Delta\lambda_{1/2} = f(p)$, pour la raie 5 876 Å, présente, dans certains cas, l'allure de la courbe (I) (*fig.* 1); cette dernière correspond à un arc entre électrodes de platine planes, de 5 mm de diamètre. Dans d'autres cas, par exemple pour un arc entre électrodes de tungstène pointues, la largeur varie d'une façon continue avec la pression, tout au moins dans le domaine de pression étudié (courbe II).

En même temps que la largeur $\Delta\lambda_{1/2}$, nous avons mesuré le déplacement δ de la raie He_I 5 876 Å; de ces deux données, nous pouvons déduire la température électronique de l'arc à partir de la théorie de Griem et coll. ([1]) sur l'élargissement des raies He_I par effet Stark dans un plasma. Dans cette théorie, les électrons produisent un élargissement symétrique w et un déplacement d; les ions donnent un élargissement dyssymétrique et un déplacement supplémentaires, caractérisés par deux paramètres α et σ. A partir des valeurs de d, d/w, α et σ calculées par les auteurs pour différentes valeurs de la température T_e, et du profil réduit théorique, nous avons déduit ([2]) le rapport $\delta/\Delta\lambda_{1/2}$ pour la raie 5 876 Å dans le cas d'une densité électronique $N = 10^{18}\ cm^{-3}$ (supposée égale à la densité ionique). Ce rapport diminue très vite quand T_e augmente, et permet de déterminer la température électronique; cependant, comme il varie aussi avec la densité N, nous avons évalué T_e à partir du rapport d/w qui, lui, est indépendant de N. Les détails, relatifs au calcul de d et w à partir des valeurs expérimentales $\Delta\lambda_{1/2}$ et δ, se trouvent dans ([2]); cependant, précisons que ce calcul n'est possible que parce que la largeur $\Delta\lambda_{1/2}$ de la raie 5 876 Å est à peu près indépendante de la température T_e, de même que le coefficient α, et que le coefficient σ ne joue pas un rôle essentiel. Il résulte de nos mesures que, d'une part, la température T_e diminue dans l'arc quand la pression croît (ce fait est bien connu, tout au moins dans les arcs sous des pressions plus faibles) et que, d'autre part, à pression égale, 50 atm par exemple, la température électronique

apparaît beaucoup plus élevée dans le cas des électrodes pointues en tungstène ($T_e = 40\,000^\circ K$) que dans le cas des électrodes planes en platine ($T_e = 8\,000^\circ K$). Dans ces circonstances, nous proposons d'interpréter le déplacement observé par le fait que les chocs électrons-atomes neutres d'hélium sont adiabatiques sur la partie hautes pressions de la courbe (I), et non adiabatiques sur la partie basses pressions.

Nous avons calculé la température pour laquelle la transition chocs adiabatiques-chocs non adiabatiques a lieu à partir du critère de Spitzer, selon lequel l'hypothèse d'adiabaticité est valable lorsque le temps de passage du perturbateur t_p est supérieur au temps de transition $t_t = h/\Delta E$ d'un état à un état voisin, ΔE étant la différence d'énergie entre les deux états.



Nous admettons que le temps de passage t_p du perturbateur correspond au temps nécessaire à l'électron pour parcourir une distance égale à 10 ρ, ρ étant le paramètre de choc que nous évaluons à partir de la relation

$$w = N \langle v \rangle \rho^2,$$

où $\langle v \rangle$ représente la vitesse relative électrons-atomes d'hélium. Nous trouvons ainsi que la vitesse des électrons, au dessous de laquelle les chocs seront adiabatiques pour la raie 5 876 Å, possède la valeur

$$v_0 = 2{,}96 . 10^7 \text{ cm/s},$$

ce qui correspond à $T_e \simeq 14\,500^\circ K$.

Cette température serait donc celle de l'arc vers $p = 38$ atm; elle apparaît comparable à la valeur de la température ($T_e \simeq 15\,000^\circ K$), estimée à partir du rapport $\delta/\Delta\lambda_{1/2}$ pour $p = 35$ atm.

De plus, le rapport de la largeur obtenue à 50 kg/cm² par extrapolation de la courbe (I) des basses pressions vers les hautes pressions, à la largeur expérimentale à cette même pression s'écrit :

$$\frac{\Delta\lambda_{1/2}(\text{b. p.})}{\Delta\lambda_{1/2}(\text{h. p.})} \quad (\text{à } p = 50 \text{ atm}) = 1{,}55.$$

Ce rapport est égal, d'après notre interprétation, au rapport w/w', de la largeur w, due aux électrons dans la théorie de Griem et coll., à celle w' calculée (par les mêmes auteurs) dans l'hypothèse adiabatique; la valeur de 1,55 correspond à $T_e \simeq 7\,800^\circ K$. L'accord, entre cette température et celle qui se calcule à partir de $\delta/\Delta\lambda_{1/2}$ pour la même pression, constitue un second argument en faveur de l'interprétation proposée pour expliquer l'allure de la courbe (I).

La température électronique de l'arc diminuant lorsque la pression augmente, il est probable que nous aurions observé un déplacement, pour la courbe (II) (électrodes pointues en tungstène), à des pressions supérieures à celles auxquelles nous avons travaillé ([3]).

Il semble donc que la théorie de Griem et coll., dont nous avons montré les excellents résultats lorsque la température électronique est assez élevée ([2]), doive être modifiée aux températures inférieures à celles qui correspondent au critère de Spitzer. On remplacera alors la largeur w, calculée par les auteurs, par celle w' de l'hypothèse adiabatique, qui a bien fait l'objet de calculs annexes de ces auteurs, mais qui n'a pas été retenue dans le stade final.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) H. R. GRIEM, M. BARANGER, A. C. KOLB et G. OERTEL, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 177-195.

([2]) Y. LEYCURAS, *Thèse*, Paris, 1963.

([3]) L'allure de la courbe II aux basses pressions est expliquée dans la référence ([2]).

(*Laboratoire des Hautes pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE QUANTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'étude théorique des transitions électroniques du radical benzyle et de son ion positif.* Note (*) de Mme **Colette Bertheuil**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les énergies de chacun des états excités du radical benzyle sont obtenues par la diagonalisation d'une matrice d'interaction de configuration qui permet d'obtenir une approximation de l'énergie qu'on obtiendrait avec les orbitales auto-cohérentes de l'état excité. Un calcul analogue est fait pour l'ion positif du benzyle. Les résultats obtenus pour les transitions électroniques permettent de pencher en faveur du radical benzyle comme responsable du spectre V.

H. Schüler [1] a mis en évidence un spectre d'émission dit spectre V qui apparaît lors d'une décharge à travers la vapeur de toluène et l'a attribué au radical benzyle.

Récemment, J. Robert [2] a repris les expériences de Schüler et a remarqué qu'il était également possible que ce spectre provienne de l'ion positif du benzyle.

Les calculs théoriques, effectués jusqu'à présent sur les transitions électroniques du benzyle [[3], [4], [5]], sont assez peu concordants, et ne permettent pas de trancher en faveur de l'une ou l'autre de ces attributions.

On a repris le travail de H. Brion, R. Lefebvre, C. Moser [5], qui ont calculé les transitions électroniques du radical benzyle en utilisant pour orbitales des états excités, les orbitales moléculaires auto-cohérentes de l'état fondamental dans l'approximation de Pariser et Parr.

Une approximation de l'énergie self-consistente de chacun des états excités est obtenue par la diagonalisation d'une matrice d'interaction de configuration partielle déterminée par la méthode de R. Lefebvre [6].

Les valeurs des énergies de transition sont données dans le tableau I, *a* et comparées aux résultats précédents.

On remarque un abaissement notable des énergies d'excitation correspondant aux deux doublets et un effet moindre dans le cas du quadruplet.

Tableau I.

Énergies d'excitations (en eV).

	Transitions.	Sans IC.	Avec IC.
a. Radical benzyle	$1\,^2A_2 \leftarrow 1\,^2B_2$	4,60	2,83
	$2\,^2A_2 \leftarrow 1\,^2B_2$	5,05	3,89
	$^4B_2 \leftarrow 1\,^2B_2$	4,04	3,95
b. Ion positif	$^3B_1 \leftarrow {}^1A_1$	2,30	2,17
	$^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$	3,09	2,73

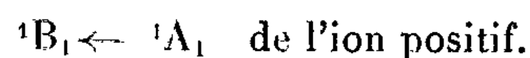
Un calcul analogue a été fait pour l'ion positif (tableau I, *b*); il donne un moins grand abaissement des niveaux que dans le cas du radical.

La bande d'émission observée à 2,75 eV a été attribuée par J. Robert ([2]), soit à la transition



$1\,^2A_2 \leftarrow 1\,^2B_2$ du radical,

soit à la transition



$^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$ de l'ion positif.

Les valeurs que nous avons obtenues pour les énergies d'excitations correspondant à ces transitions sont toutes les deux proches de la valeur expérimentale. Afin de pouvoir distinguer entre les deux la responsable du spectre V nous avons calculé les forces d'oscillateur.

Nous avons trouvé, avec les approximations habituelles de Pariser et Parr,

$$f = 0 \quad \text{pour la transition } 1\,^2A_2 \leftarrow 1\,^2B_2$$

et

$$f = 0{,}06 \quad \text{pour la transition } ^1B_1 \leftarrow {}^1A_1.$$

Expérimentalement, l'intensité de transition n'a pas été évaluée, mais la bande d'émission observée est faible, nos résultats théoriques semblent donc écarter la solution de l'ion benzyle comme responsable de cette bande et rien ne s'oppose à ce que le spectre V soit celui du radical benzyle.

Quant à l'ordre des niveaux des états excités du radical benzyle, les deux doublets sont trouvés les plus bas, ce qui semble être confirmé par l'expérience puisque aucun phénomène de phosphorescence n'a pu être observé expérimentalement jusqu'à ce jour.

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) H. Schüler et Reinebeck, *Z. Naturf.*, 6 *a*, 1954, p. 100; H. Schuler et J. Kusjakow, *Spectroch. Acta*, 17, 1961, p. 356.
([2]) J. Robert, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1962.
([3]) Bingel, *Z. Naturf.*, 10 *a*, 1955, p. 462.
([4]) Longuet-Higgins et Pople, *Proc. Phys. Soc.*, 68, 1955, p. 591.
([5]) H. Brion, R. Lefebvre et C. Moser, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 363.
([6]) R. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 168.

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée
23, rue du Maroc, Paris 19e.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Recherches sur le comportement spectroscopique des organomagnésiens vinyliques : résonance magnétique nucléaire et absorption infrarouge.* Note (*) de M. **Gérard Martin** et Mme **Maryvonne Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les premiers résultats d'une étude par R. M. N. et infrarouge des propriétés spectrographiques des composés organomagnésiens vinyliques de H. Normant sont présentés. L'examen des déplacements chimiques des protons vinyliques et des vibrations de valence ou de déformation des liaisons C=C, =C—H et =C—Br apporte des renseignements structuraux.

Depuis 1954, date de leur découverte par H. Normant [1], les organomagnésiens vinyliques se sont révélés d'excellents agents de synthèse. Ils ont suscité de nombreuses recherches dans le domaine des composés éthyléniques et l'on trouvera dans [2] des résumés de leurs applications. Cependant si leur comportement chimique est bien connu aujourd'hui, il n'en est pas de même de leurs propriétés spectrographiques.

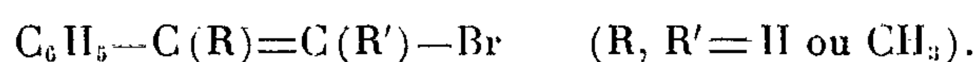
Devant l'intérêt manifesté par plusieurs auteurs pour la constitution des organomagnésiens saturés [[3], [4]], aromatiques [5] ou allyliques [[6], [7]], nous présentons ici les premiers résultats d'une étude par résonance magnétique nucléaire (60 MHz) et par infrarouge, des magnésiens vinyliques.

Les bromures vinyliques utilisés répondent à la formule générale



$$R-C(R')=C(R'')-Br \qquad (R,\ R',\ R''=H \text{ ou } CH_3),$$

mais nous avons également étudié des bromures vinyliques aromatiques

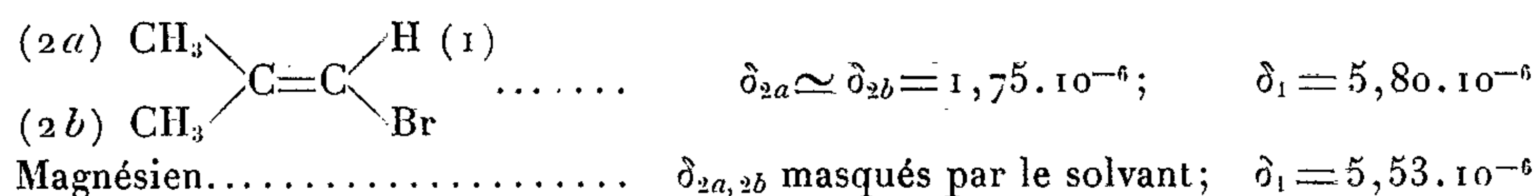


$$C_6H_5-C(R)=C(R')-Br \qquad (R,\ R'=H \text{ ou } CH_3).$$

Les magnésiens ont été préparés selon le procédé de H. Normant [8], conduit de façon à éviter au maximum la présence de produits secondaires (diènes de duplication, composés carbonylés d'oxydation, produits d'hydrolyse partielle), d'ailleurs normalement présents en faible quantité.

1. *Résonance magnétique nucléaire.* — Afin de tenir compte, le plus possible, des effets de solvant, nous avons effectué les spectres des bromures en solution dans le tétrahydrofuranne, à une concentration voisine de celle des magnésiens.

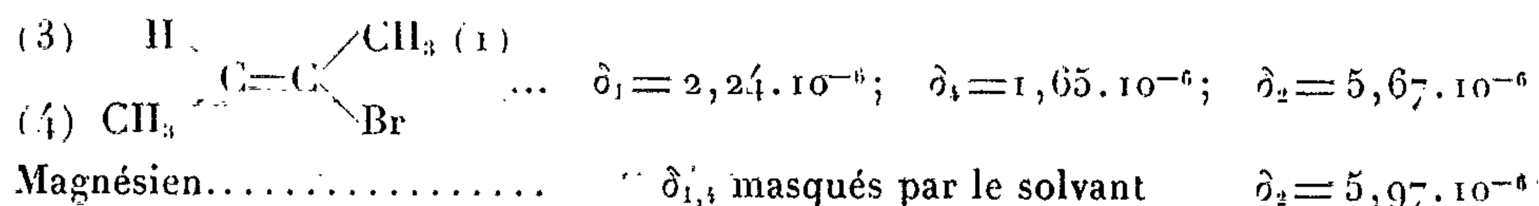
Les spectres du bromure $(CH_3)_2—C=CH—Br$ et du magnésien correspondant font apparaître une augmentation de l'écran électronique autour du proton éthylénique, lorsque Mg est substitué à Br :



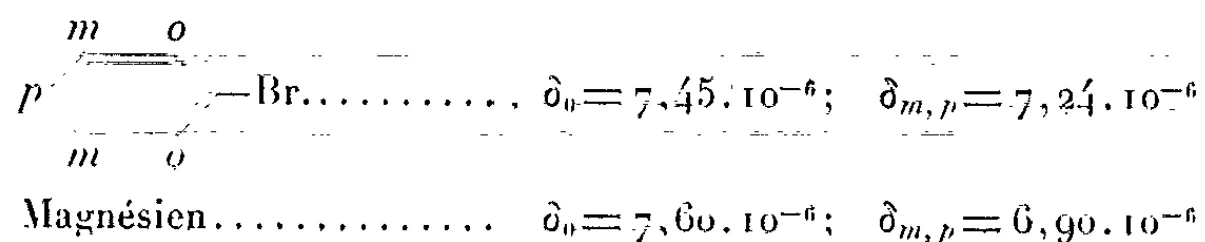
(2a) CH_3, (2b) CH_3 >C=C< H (1), Br .... $\delta_{2a} \simeq \delta_{2b} = 1,75.10^{-6}$; $\delta_1 = 5,80.10^{-6}$

Magnésien .... $\delta_{2a,2b}$ masqués par le solvant ; $\delta_1 = 5,53.10^{-6}$

Par contre, le proton éthylénique en β de l'hétéroatome dans le groupement $CH_3CH=C(CH_3)$— se déplace vers les champs faibles, du bromure au magnésien :



Le comportement du groupe ⟨phényle⟩—A est lié, de plus, à la modification de la circulation électronique dans le cycle (effet paramagnétique) en fonction du substituant. On observe, du bromure au magnésien, un déplacement vers les champs faibles des protons ortho, alors que les protons méta et para se déplacent vers les champs forts.



Il faut également noter que le spectre du groupe $—CH=CH_2$ dans le bromure de vinylmagnésium, est identique à celui du vinyllithium ([5]), ce qui indique une contribution électronique du reste halogénométallique, dans le magnésien, très voisine de celle du lithium dans l'organolithien.

2. *Infrarouge.* — Les spectres d'absorption infrarouge des magnésiens vinyliques comportent plusieurs bandes intéressantes.

En particulier, nous avons suivi les modifications en fréquence et en intensité (intensité intégrée apparente A′), subies par la vibration de valence de la double liaison C=C, lorsqu'on passe du bromure (en solution dans le tétrahydrofuranne) au magnésien. C'est ainsi que $\nu_{C=C}$ passe de 1595-1665 cm^{-1} dans le bromure à 1550-1580 cm^{-1} dans le magnésien, selon le type de la double liaison. L'intensité A′ subit une diminution considérable, en passant de 1000-2 500 $mol.l^{-1}.cm^{-2}$ pour le bromure, à 350-800 $mol.l^{-1}.cm^{-2}$, pour le magnésien; ce comportement pourrait être en relation avec la variation du moment dipolaire de la liaison =C—Br, résultant du remplacement du brome par un groupe plus électropositif.

La vibration de déformation gauche γ (=CH) semble se déplacer vers les fréquences élevées dans le magnésien, mais il est délicat de la caractériser sans ambiguïté, car elle est souvent masquée par les bandes du tétrahydrofuranne.

Enfin, différentes vibrations de la liaison =CH—Br, particulièrement nettes et intenses dans le bromure, s'estompent dans un fond continu pour le magnésien; ce phénomène pourrait être dû à des effets d'association ou de solvatation.

Voici, à titre d'exemple, quelques résultats numériques concernant le bromo-1 propène (forme trans prédominante) :

$CH_3-CH=CH-Br$	$\nu_{C=C} = 1628,5\ cm^{-1}$; $A' = 1050\ mol.l^{-1}.cm^{-2}$ $\gamma(=CH) = 930\ cm^{-1}$ ($\varepsilon = 27$) $(=CH-Br) = 668\ cm^{-1}$ ($\varepsilon = 35$); $546\ cm^{-1}$ ($\varepsilon = 6$); $490\ cm^{-1}$ ($\varepsilon = 18$)
Magnésien	$\nu_{C=C} = 1554$-$1560\ cm^{-1}$ (doublet); $A' = 300\ mol.l^{-1}.cm^{-2}$ $\gamma(=CH) = 995\ cm^{-1}$ $[C(-Br)]$ fond continu de 400 à 630 cm^{-2}.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été réalisés avec un spectrographe Varian A 60, et les déplacements chimiques sont repérés par rapport au tétraméthylsilane, comme référence interne. Les spectres infrarouges ont été obtenus avec un appareil à réseau et double faisceau Perkin-Elmer n° 125.

Les résultats complets de cette étude feront l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.
(2) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1764; *Chemisch Weekblad*, 59, 1963, p. 105.
(3) D. F. EVANS et J. P. MAHER, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5125.
(4) R. HAMELIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1616.
(5) G. FRAENKEL et coll., *Colloque de Los Angeles*, avril 1963 (*Amer. Chem. Soc.*, Rapport n° 7).
(6) J. D. ROBERTS et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2010.
(7) CH. PRÉVOST et B. GROSS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1023.
(8) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 728.
(9) C. S. JOHNSON et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1306.

(*Laboratoire de Synthèse organique et Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Paris.*)

LUMINESCENCE. — *Effet de multiplication lumineuse par une décharge impulsionnelle de courte durée dans le xénon.* Note (*) de M. **Jean Berthelot**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les résultats expérimentaux, que nous allons présenter, ont mis en évidence des phénomènes de multiplication lumineuse dus à une décharge impulsionnelle dans le xénon.

La source lumineuse a pour origine l'excitation impulsionnelle de courte durée (temps de montée inférieur à 10^{-8} s), d'un gaz dans un tube à décharge non autonome. Les caractéristiques de cette émission lumineuse sont mises en évidence par un système de détection photoélectrique. La lumière des éclairs s'observe avec un photomultiplicateur (P. M.) à réponse rapide, à l'anode de ce P. M. les charges recueillies Q (t) sont transformées en impulsions de tension V (t), dans un circuit de constante de temps $\theta = Ra.C_a \simeq 10^{-9}$ s, et appliqués directement à l'entrée de l'oscilloscope Tektronics type 581.

Dans le cas que nous avons étudié, l'information recueillie à l'anode du P. M. présente une impulsion ayant deux maximums successifs, dont l'amplitude et l'intervalle de temps qui les séparent évoluent en fonction des conditions expérimentales de décharge. A chaque impulsion électrique d'amorçage correspond cette forme d'impulsion lumineuse, dont le premier maximum est dû à la désexcitation spontanée des atomes excités à durée de vie courte (Xe I et Xe II). Quant au second, il semble correspondre à la fois à une absorption de photons de la première désexcitation (Xe II), et plus particulièrement à un changement important de la probabilité de désexcitation d'un niveau déterminé.

Nous traiterons les paramètres régissant cette deuxième surintensité lumineuse, à laquelle nous donnerons la notation I_2, par rapport à I_1 (émission spontanée), dans l'ordre d'importance de leur influence.

a. Influence de la pression sur I_2. — De la courbe (*fig.* 1) $I_2 = f(p)$, nous pourrons tirer certaines indications et en particulier le fait que l'amplitude de I_2 croît énormément dans une plage restreinte de pression, c'est-à-dire entre 1 et 8 mm de mercure. Cette dernière valeur de pression est très importante pour une géométrie de tube donnée, car elle correspond à une décroissance brutale de la courbe $I_1 = f(p)$. On observe, qu'à partir d'une pression de l'ordre de 25 mm de mercure, l'émission I_2 devient négligeable.

b. Influence de la pression sur l'intervalle de temps $I_2 - I_1$ (*fig.* 2). — L'intervalle de temps séparant les deux maximums décroît en fonction de la pression. On observe un minimum accentué vers une pression de 7 mm de mercure, suivi d'une brusque remontée de cet intervalle de temps, qui atteint son maximum pour une pression de 8 mm de mercure.

Maintenant si l'on compare cette particularité avec l'allure des courbes I_1 et I_2 (*fig.* 1) en fonction de la pression, on remarque, pour des mêmes valeurs de pression, des transformations subites identiques. A ce maximum d'intervalle de temps correspond une décroissance brusque de la

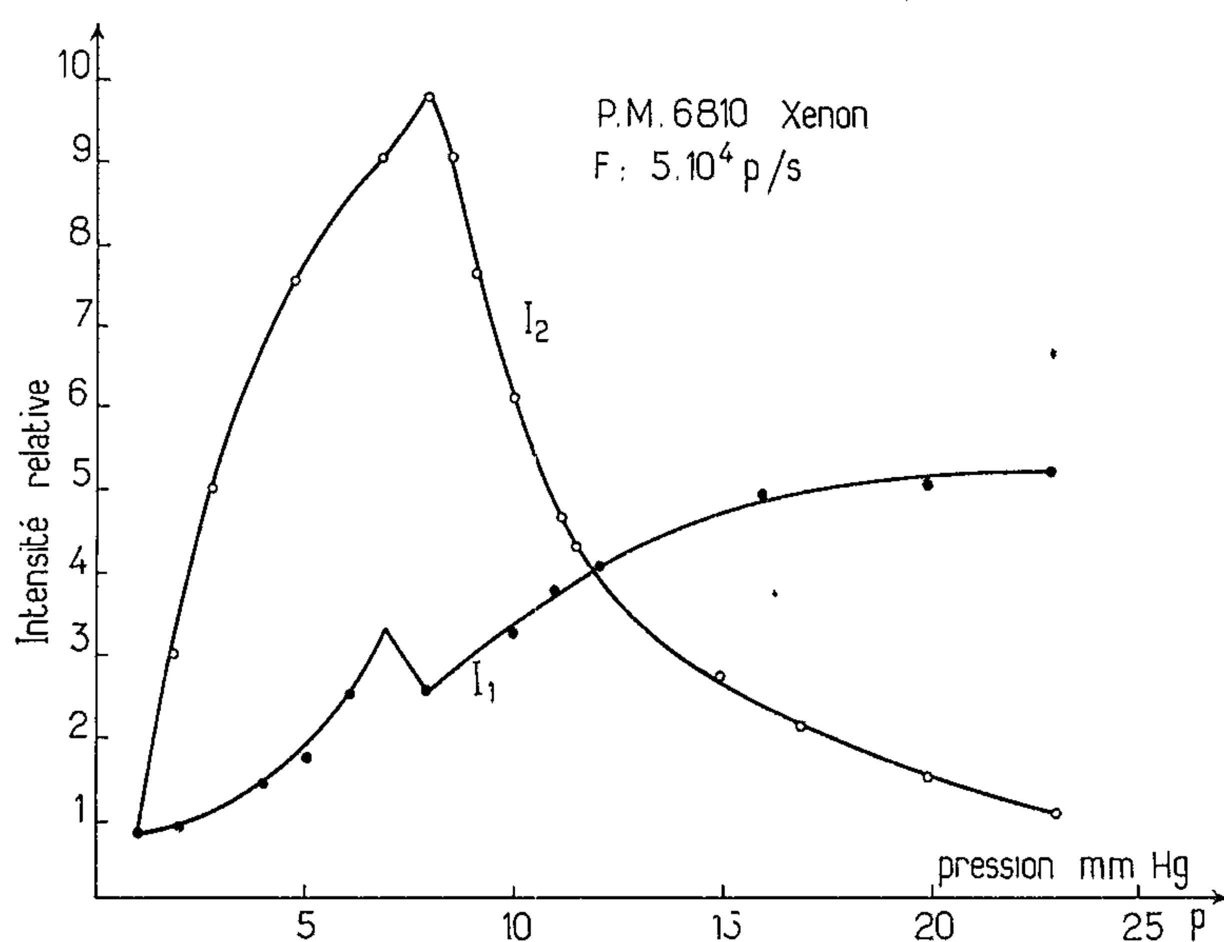


Fig. 1.

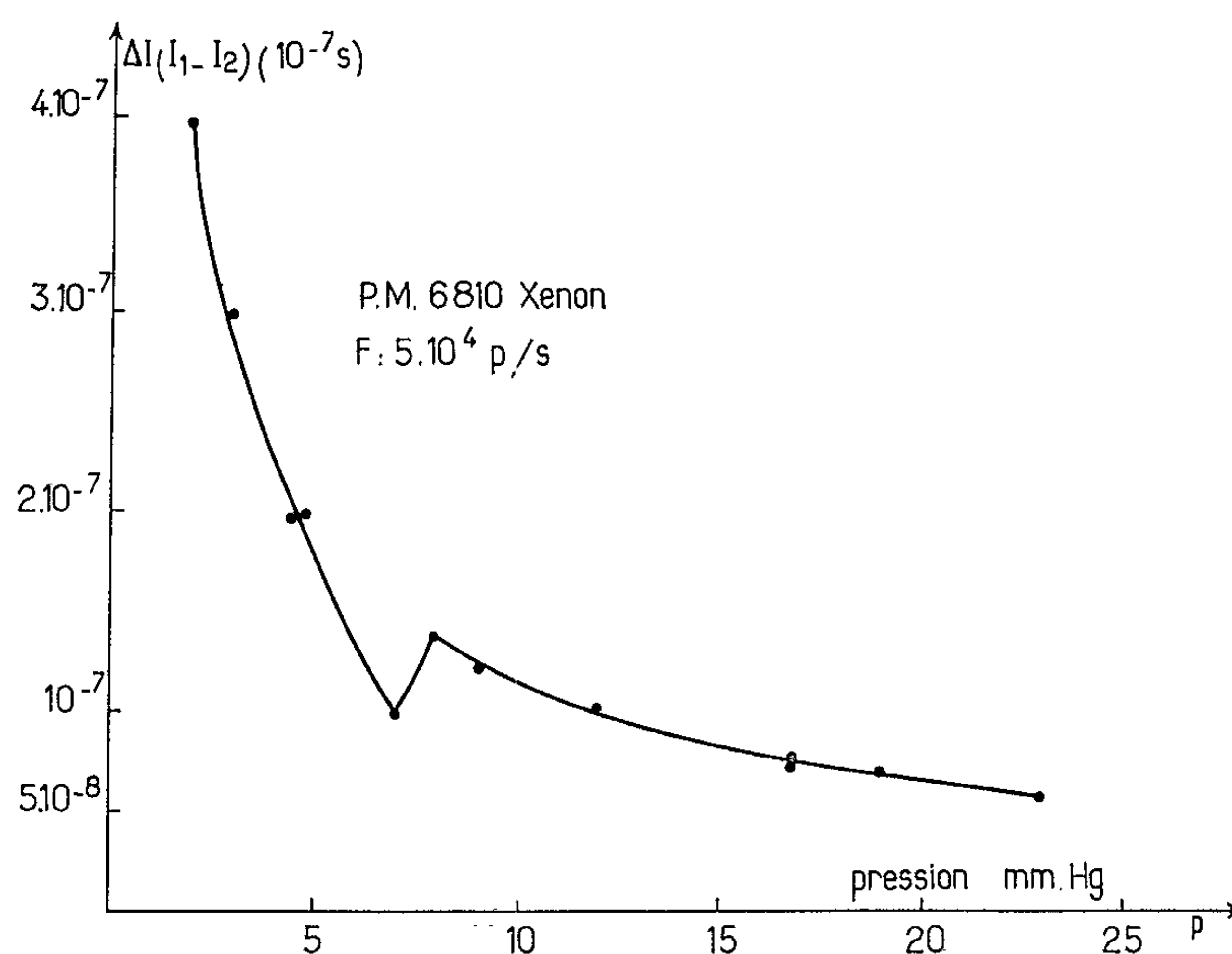


Fig. 2.

courbe $I_1 = f(p)$, alors que, pour la courbe $I_2 = f(p)$, on observe le phénomène inverse avec une intensité pratiquement égale.

c. Influence du champ sur I_2. — L'influence du champ électrique impulsionnel sur I_2, se traduit par un accroissement de son amplitude jusqu'à

une certaine valeur, qui correspond à un rapport E/p de 8.10^2. Il est certain que, si le champ ou la pression augmente, l'intensité de I_2 va décroître très rapidement, après être passée par un maximum.

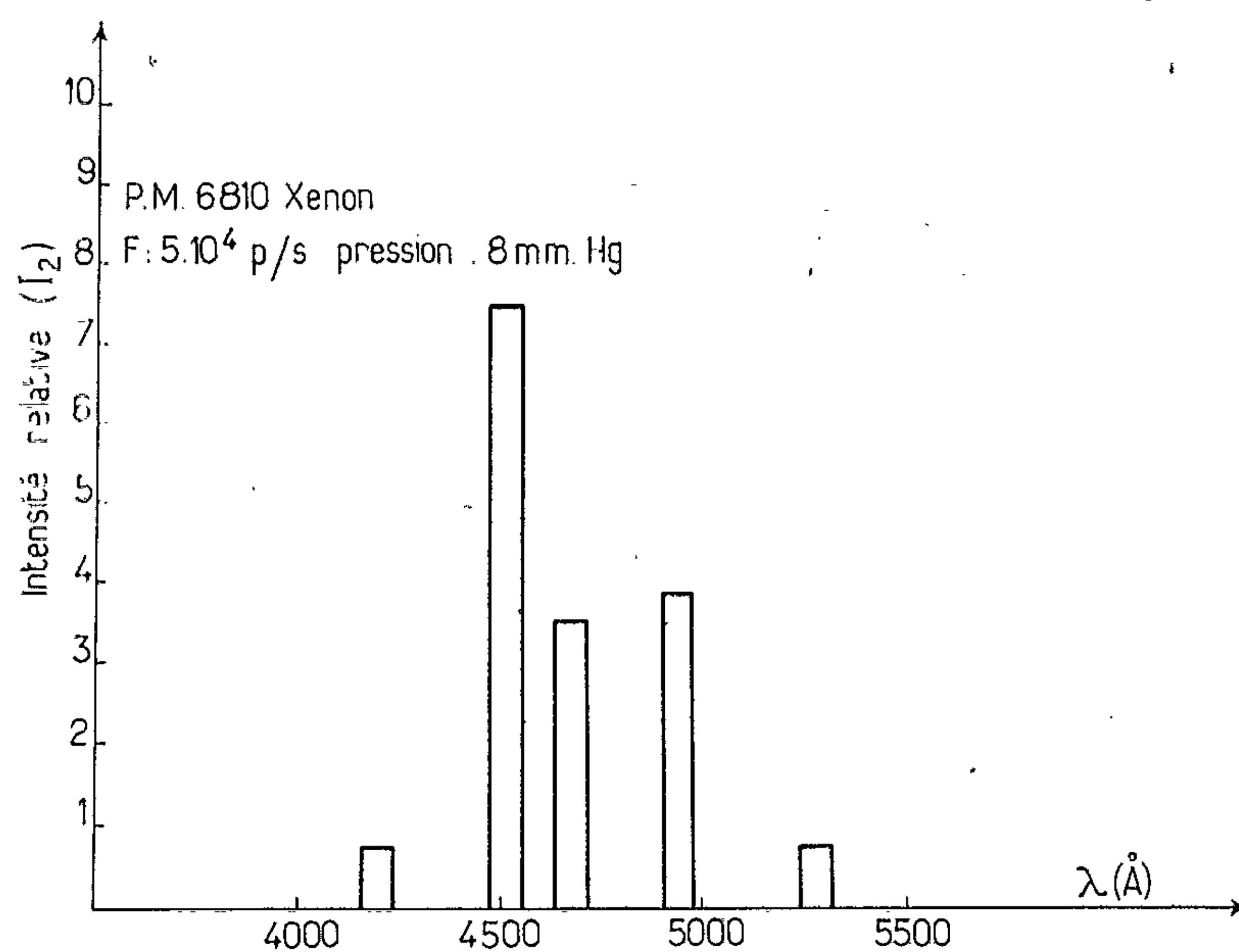


Fig. 3.

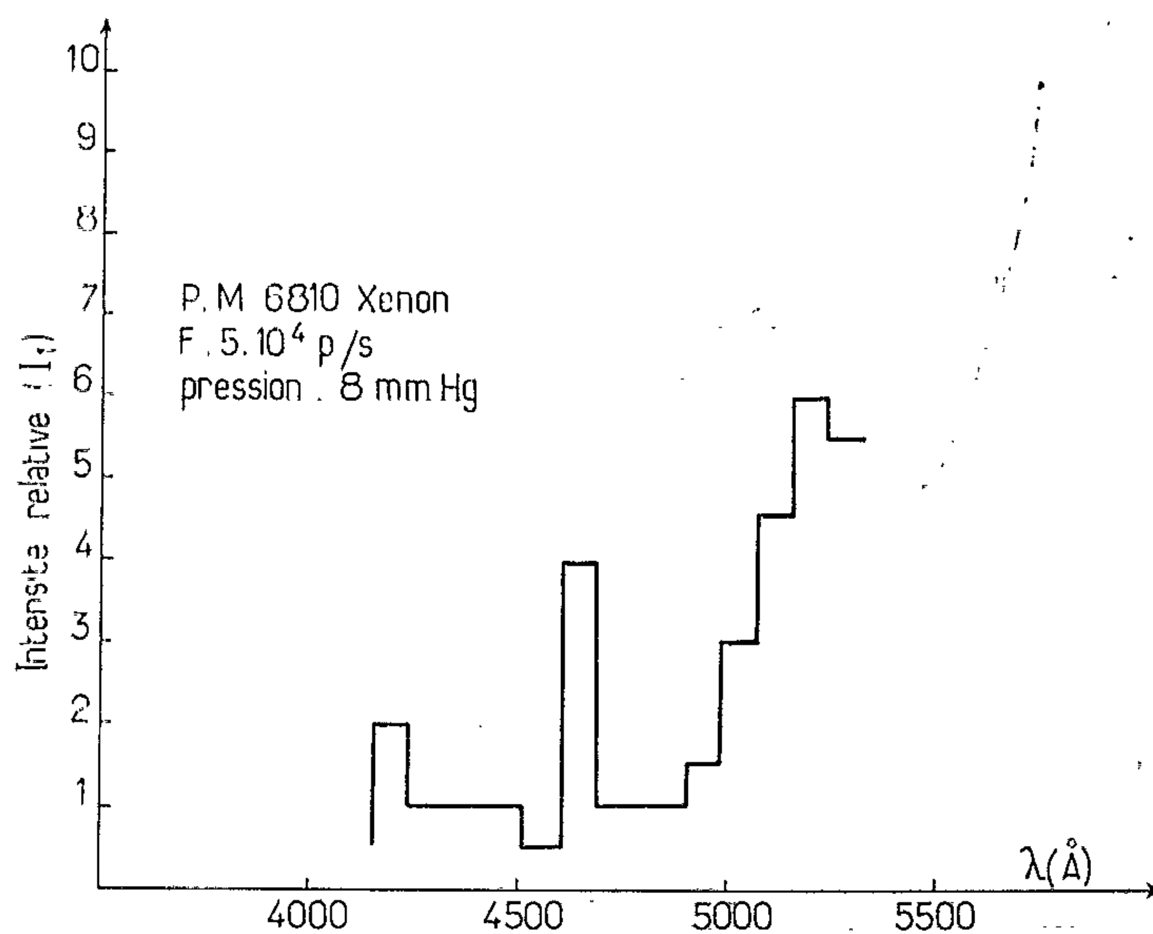


Fig. 4.

d. Sur les origines possibles de I_2. — Les histogrammes (*fig.* 3 et 4) nous renseignent le plus exactement possible, compte tenu de la largeur à mi-hauteur des filtres employés ($\Delta\lambda = 80$ Å), sur l'origine spectrale de I_2 et l'évolution correspondante de I_1.

Nous avons obtenu une intensité maximale de I_2 aux environs de 4 515 Å, que nous supposons due à la transition $^1S_5 - {}^2p_3$ ($\lambda = 4\,524{,}68$ Å), la transition $Xe_1 = 4\,734{,}15$ Å ($^1S_4 - {}^2p_3$) semble également favorisée. Il faut noter que, dans le cas du xénon, il existe une transition Xe II = 4 524,21 Å. Par ailleurs, un autre maximum d'intensité se place vers 4 915 Å, d'où nous déduisons qu'il s'agit de la transition $^1S_4 - {}^2p_4$ ($\lambda = 4\,916{,}50$ Å).

Nous avons observé que l'amplitude du maximum correspondant à I_2 pouvait, dans certains cas ($\lambda = 4\,524$ Å), être supérieure d'un facteur 150 (monochromateur Leiss), à l'émission I_1. De même, un facteur 50 traduit la durée de vie moyenne entre ces deux émissions, $I_1 - I_2$, dont I_2 est la plus importante [τI_2 (4 524 Å) $\cong 3 \cdot 10^{-7}$ s]. Nous devons signaler que l'émission lumineuse I_2 est totalement polarisée.

Toutes ces observations expérimentales semblent indiquer un phénomène pouvant éventuellement être utilisé comme source de lumière cohérente, ce qui pourrait trouver une application dans le domaine des lasers à gaz; par ailleurs, des mesures optiques plus précises sont en cours, dont les résultats feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(Institut du Radium, Laboratoire Curie, Paris, 5e.)

RAYONS X. — *Mise en évidence d'excitations doubles dans des couches atomiques internes sous l'action des rayons* X. Note (*) de Mme Christiane Bonnelle et M. François Wuilleumier, transmise par M. Francis Perrin.

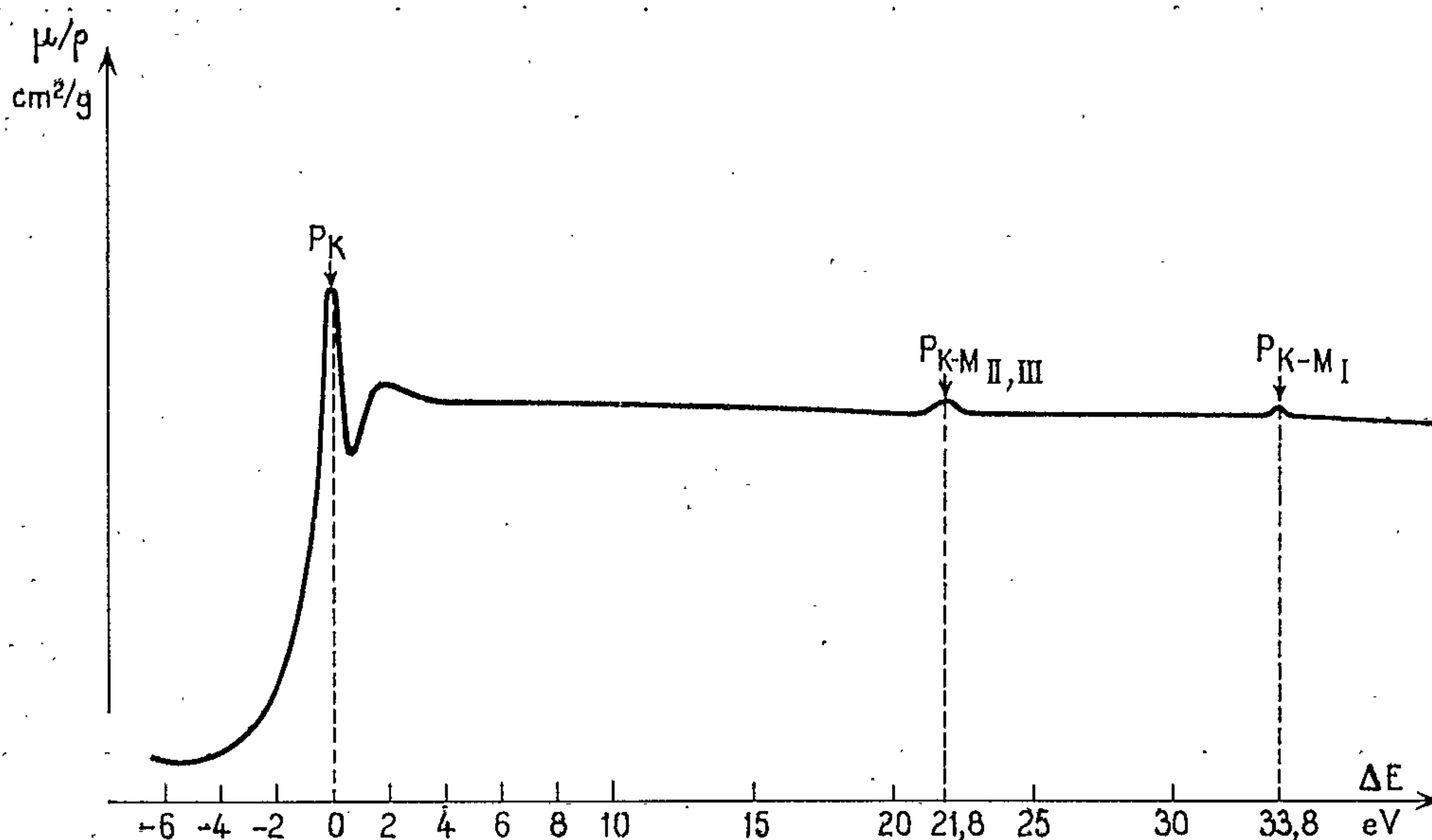
Des excitations doubles en couches K et M sous l'action des rayons X ont été mises en évidence dans le spectre d'absorption de l'argon gazeux.

Dans le cadre d'un travail plus général sur les coefficients d'affaiblissement des gaz rares pour les rayons X dirigé par Mlle Cauchois, nous avons recherché systématiquement, dans le spectre d'absorption de l'argon gazeux, la présence de raies ou de discontinuités qui soient dues à des ionisations doubles en couches profondes par effet photoélectrique. Les transitions possibles à deux électrons peuvent être de différents types suivant que l'un ou l'autre des deux électrons est éjecté vers un état libre du continuum ou simplement excité vers un niveau discret de l'atome. Une double excitation doit se traduire par l'existence d'une raie de résonance, une double ionisation par une discontinuité et des structures d'absorption déplacées vers les grandes énergies par rapport à celles dues à l'ionisation simple. On peut s'attendre à ce que les probabilités de telles transitions soient très faibles, bien qu'aucun calcul théorique n'existe à notre connaissance sur la probabilité de processus doubles dans l'absorption. Pour l'émission, cependant, on peut citer un calcul de Sawada, Watanabe et Parratt [1] faisant intervenir une transition à deux électrons : ces auteurs ont calculé, pour les métaux de transition, l'intensité relative, par rapport à la raie K_{β_1} de la raie satellite $K_{\beta'}$ interprétée comme provenant d'un double saut d'électrons; ils ont trouvé, pour le manganèse par exemple, 0,005 %.

Dans notre domaine de mesure (2-10 Å) des processus d'ionisations ou d'excitations doubles peuvent mettre en jeu soit un électron K et un électron L, soit un électron K et un électron M. Ces deux possibilités déterminaient deux régions d'énergie à étudier plus particulièrement : d'après les valeurs des niveaux de monoionisation L et M dans l'atome neutre données par Y. Cauchois [2], on peut situer les domaines d'absorption K-L à plus de 250 eV de la discontinuité d'absorption K, et les absorptions K-M à plus de 12 eV de cette même discontinuité K. Les expériences rapportées ici ont permis de mettre en évidence le groupe de structure dû aux électrons K-M.

Ces mesures ont été entreprises à l'aide d'un spectrographe à vide à haute résolution réalisé par le Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris avec l'aide du Laboratoire du C. N. R. S. de Bellevue [3]. L'appareil était utilisé par réflexion avec un cristal de quartz

taillé suivant le plan $11\bar{2}0$, courbé sous 50 cm et donnant une dispersion d'environ 5 eV/mm dans ces régions d'énergie. La détection du rayonnement se faisait par photographie. Le gaz absorbant était contenu dans une cellule en laiton suspendue entre le tube à rayons X et le cristal. Deux ouvertures, recouvertes de fenêtres de mylar de 6 μ d'épaisseur, permettaient le passage du rayonnement. L'argon utilisé avait une pureté de 99,998 %. Un manomètre à huile servait à mesurer la pression du gaz qui, d'une expérience à l'autre, variait entre 70 et 90 mm de mercure. La température était également relevée avec précision. Une quinzaine de clichés ont été enregistrés dans les deux régions d'énergie avec des temps



Courbe représentative de la variation du coefficient d'affaiblissement massique en fonction de l'énergie dans la région de la discontinuité K de l'argon.

de pose allant jusqu'à 15 h. Le dépouillement a été effectué à l'aide d'un microphotomètre Kipp convenablement modifié. Les longueurs d'onde ont été converties en énergies à l'aide du facteur

$$E\lambda = 12\,370{,}486 \text{ keV}.ux \quad (^1).$$

Les coefficients d'affaiblissement massique μ/ρ ont été calculés par la formule

$$\frac{\mu}{\rho}(\text{cm}^2/\text{g}) = \frac{1}{\rho x}\,\frac{P_0}{P}\,\frac{T}{T_0}\,\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

(I_0 et I, intensités transmise et incidente; ρ, densité de l'argon en grammes par centimètre cube à T. P. N.; x, longueur de la cellule d'absorption en centimètres; T_0 et P_0, T. P. N.; T et P, température et pression du gaz).

Ces expériences n'ont pas révélé de discontinuités d'absorption attribuables à un couple d'électrons K-L. Mais nous avons pu mettre en évidence

deux résonances K-M dans la région de la discontinuité K de l'argon. La figure, où le zéro de l'énergie a été choisi au pic P_K de la principale raie de résonance ($1s \rightarrow 4p$) (3203,0 eV), représente la variation du coefficient d'affaiblissement massique μ/ρ en fonction de l'énergie. La première raie de résonance mise en évidence, que nous désignerons par $P_{K-M_{II,III}}$, est située à ($21,8 \pm 0,1$ eV) du pic P_K; elle avait déjà été mesurée par Schnopper [5]; la deuxième raie, que nous désignerons par P_{K-M_I}, est située à ($33,8 \pm 0,1$ eV) du pic P_K et n'a, à notre connaissance, jamais encore été observée. Le pic $P_{K-M_{II,III}}$, dont l'énergie est la plus faible, doit correspondre à deux lacunes en couches $1s$ et $3p$ et représenter, compte tenu des règles de sélection, un état final de configuration $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1 4p^1$. La séparation des sous-couches M_{II} et M_{III} de l'argon (0,2 eV dans l'argon neutre) est trop faible, vu la largeur à mi-hauteur non corrigée de la raie $P_{K-M_{II,III}}$ (1 eV), pour permettre d'observer les deux raies de résonance correspondantes. La raie P_{K-M_I} correspondrait de même à deux lacunes en couches $1s$ et $3s$ avec comme configuration finale $1s^1 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 4p^2$.

Il n'existe malheureusement pas de calculs des niveaux de l'argon ionisé en couche $1s$ permettant de comparer ces valeurs expérimentales avec la théorie, les calculs de Watson [6] ne portant que sur l'argon neutre. Il est cependant possible d'effectuer une estimation de la valeur à attendre pour l'énergie de la raie $P_{K-M_{II,III}}$. Utilisons pour cela une approximation souvent faite par les spectroscopistes en prenant comme valeur approchée des niveaux de l'atome d'argon ionisé en couche $1s$ ceux de l'atome de potassium ionisé en couche $4s$. Évaluons alors la différence d'énergie ΔE_1 entre les deux états finaux correspondant aux raies $P_{K-M_{II,III}}$ et P_K. Elle serait représentée dans cette approximation par l'énergie de la transition $3p^5\,4s\,4p \rightarrow 3p^6\,4p$ dans un atome de potassium. Les tables de niveaux atomiques [7] permettent d'obtenir l'énergie de la transition $3p^5\,4s \rightarrow 3p^6$. En admettant cette nouvelle approximation, on obtient $\Delta E_1 = 164\,339\ \text{cm}^{-1} = 20,4$ eV [valeur pondérée [8] sur tous les J possibles; la valeur du rydberg utilisée est $109\,737,0\ \text{cm}^{-1}$ [4]]. L'accord avec la valeur expérimentale de 21,8 eV apparaît comme très satisfaisant, vu les approximations faites. Inversement le calcul de l'énergie du niveau $3p$ de l'argon ionisé en couche $1s$ fournit, d'après nos spectres, la valeur approchée de 33 eV, voisine de l'énergie du niveau $3p$ du potassium ionisé en couche $4s$ (31,8 eV).

On peut également, avec les mêmes approximations que ci-dessus, estimer la différence d'énergie ΔE_2 entre les états P_{K-M_I} et $P_{K-M_{II,III}}$ en se référant au potassium. On trouve $\Delta E_2 = 11,8$ eV, valeur en excellent accord avec le résultat expérimental de 12,0 eV.

La variation relative de μ/ρ est environ de 3 % pour la raie $P_{K\,M_{II,III}}$; elle est difficile à mesurer avec précision au pic P_{K-M_I}. On peut cependant

noter qu'il a fallu un temps de pose environ trois fois plus grand pour déceler P_{K-M_I} que pour observer $P_{K-M_{II,III}}$, ce qui correspond au rapport des nombres d'électrons $3p$ et $3s$. La précision de ces mesures (environ 4 % dans la partie monotone de la courbe) ne permet malheureusement pas de déterminer la forme réelle de ces deux raies de résonance.

Ces recherches se poursuivent en particulier dans deux directions : augmentation considérable de la longueur de gaz effectivement traversée afin de réexaminer la région d'absorption double K-L, extension systématique de l'analyse spectroscopique à d'autres gaz.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) M. Sawada, T. Watanabe et L. G. Parratt, *Technical Report*, n° 4, A. F. O. S. R., TN 59-459.

(2) Y. Cauchois, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 253.

(3) Description à paraître dans le *Journal de Physique* par Y. Cauchois, C. Bonnelle et coll.

(4) Y. Cauchois et H. Hulubei, *Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption*, Paris, 1947.

(5) H. W. Schnopper, *Research Report*, n° 9, A. F. O. S. R., 1732.

(6) R. E. Watson et A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 521.

(7) C. Moore, *Atomic Energy Levels*, Circulaire N. B. S., n° 467, 1949.

(8) *Ibid.*, p. 230.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude expérimentale de la morphologie de l'iodure de guanidine et orientation des formes mériédres par rapport à la structure.* Note de MM. **Robert Cadoret** et **Jean-Claude Monier**, présentée par M. Jean Wyart.

En phase vapeur, les cristaux présentaient uniquement les deux bases reliées par le prisme {10$\bar{1}$0} très réduit. En solution, ce prisme bien développé pouvait être accompagné des pyramides {10$\bar{1}$$\bar{1}$}, {10$\bar{1}$$\bar{2}$}, {10$\bar{1}$3}, {10$\bar{1}$$\bar{4}$}, et parfois {10$\bar{1}$1}. La relation entre faciès et structure a été établie.

L'iodure de guanidine de formule $IC(NH_2)_3$ cristallise dans l'hémiédrie pyramidale du système hexagonal, groupe spatial $P6_3mc$. W. Theilacker [1] a déterminé les paramètres de la maille et les positions des atomes. Par refroidissement ou évaporation d'une solution saturée dans l'acétone, il obtenait des cristaux présentant les deux pyramides {10$\bar{1}$1} et {10$\bar{1}$$\bar{1}$}, l'une des pyramides {10$\bar{1}$2} ou {10$\bar{1}$$\bar{2}$}, le prisme {10$\bar{1}$0} et les deux bases. Par évaporation d'une solution saturée dans l'alcool éthylique les cristaux étaient tabulaires. Il a indiqué en outre un clivage parfait {0001}, et un fort effet piézoélectrique par compression suivant [00.1].

Nous avons recherché les formes de croissance et d'équilibre, en phase vapeur, et dans les solvants suivants : eau, alcool éthylique, alcool *n*-propylique, acétone et acétonitrile. La dispersion anomale des rayons X, le signe piézoélectrique et les figures de corrosion sur les bases ont permis d'orienter les pyramides par rapport à la structure. L'interprétation du développement relatif des formes mériédres complémentaires sera donnée dans une prochaine publication.

La précipitation à partir de solutions faiblement sursaturées, dans l'un quelconque des solvants cités, a révélé, sur les premiers cristaux obtenus, la présence des bases (0001) et (000$\bar{1}$), du prisme {10$\bar{1}$0}, et parfois de la pyramide {10$\bar{1}$$\bar{1}$}. A partir de solutions fortement sursaturées, dans l'eau, l'alcool éthylique ou *n*-propylique, les premiers cristaux apparus étaient limités par la pyramide {10$\bar{1}$$\bar{1}$} et la base (0001). Dans l'acétone et l'acétonitrile la pyramide {10$\bar{1}$1} accompagnait ces formes, et d'autant plus développée que la sursaturation initiale était plus forte. De nombreuses macles par mériédrie avec (0001) comme plan de macle, chacun des individus ayant les formes indiquées ci-dessus, cristallisaient aux plus fortes sursaturations dans les deux derniers solvants. Une observation superficielle pouvait parfois les faire passer pour des bipyramides.

La croissance lente de cristaux présentant l'une ou l'autre des formes indiquées, conduisait toujours à une réduction de {10$\bar{1}$1}, puis de {10$\bar{1}$$\bar{1}$}, et à un développement simultané du prisme et des bases. Ceci quel que

soit le solvant. Si les cristaux initiaux étaient de très faible dimension, et la croissance très lente, on obtenait finalement des tablettes hexagonales formées essentiellement de (0001) et $(000\bar{1})$, limitées par le prisme.

Pour étudier la croissance à partir de vapeur, nous avons utilisé un montage analogue à celui décrit par Honigman ([2]). Il était constitué principalement d'un thermostat cylindrique à bloc d'aluminium, pouvant recevoir un tube de verre de 30 mm de diamètre et de 150 mm de long. Deux ouvertures circulaires percées face à face dans la région équatoriale du four permettaient, l'une de refroidir ou de chauffer le tube sur une surface de 2 à 3 cm^2, l'autre d'observer la cristallisation en cours d'expérience. Le tube dans lequel on plaçait préalablement la substance pulvérisée et desséchée était scellé sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Pour une température de sublimation de 145°C, des cristaux tabulaires semblables à ceux obtenus par croissance lente en solution, poussaient sans orientation particulière sur la paroi refroidie, ceci quelle qu'ait été la température de refroidissement, inférieure cependant à 135°C au début de la cristallisation.

Pour une température de sublimation supérieure à 155°C, les cristaux se présentaient sous forme d'aiguilles transparentes. Par examen au microscope polarisant, ils se révélaient être biaxes négatifs. La symétrie morphologique déterminée par mesure au goniomètre à deux cercles est orthorhombique. Cette variété qui reste stable à l'air à température ordinaire serait une variété de haute température de l'iodure de guanidine. Elle a déjà été décelée lors d'une étude du spectre infrarouge des sels de guanidonium ([3]).

Pour rechercher les formes d'équilibre, nous avons utilisé la méthode des oscillations de température.

On a ainsi soumis un cristal présentant l'une des formes de croissance et plongé dans sa solution saturée, à des oscillations de température autour de la température d'équilibre solution-cristal. Les amplitudes allaient de 2/10 à 5/10 de degré centigrade, suivant les cas. Différents essais dans les solvants déjà cités et avec des cristaux de formes initiales différentes, furent effectués. Les bases, le prisme, la pyramide $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ et les pyramides $\{10\bar{1}\bar{2}\}$, $\{10\bar{1}\bar{3}\}$ et $\{10\bar{1}\bar{4}\}$ apparurent sur les cristaux finaux. Pour les amplitudes les plus faibles, ces trois nouvelles pyramides restaient peu développées. Pour les amplitudes les plus élevées, la base $(000\bar{1})$ arrivait à disparaître au bout de plusieurs jours, le prisme et la pyramide $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ se réduisaient, tandis que la pyramide $\{10\bar{1}\bar{4}\}$ se développait.

En phase vapeur, les cristaux obtenus par sublimation ont subi des oscillations de température allant de quelques dixièmes à plusieurs degrés centigrades d'amplitude, selon les expériences. Quels qu'aient été l'amplitude des oscillations, et le temps pendant lequel les cristaux les subirent (quelques jours à quelques semaines), aucune modification de la forme de croissance tabulaire n'est intervenue.

Nous avons ensuite établi la relation entre faciès et structure, en utilisant la dispersion anomale des rayons X par l'iode, pour la raie K_α Cr. Les termes correctifs de dispersion ont été empruntés à la table de Dauben et Templeton ([4]). Les calculs ont été faits à partir des coordonnées numériques suivantes : (0, 0, z) (0, 0, $1/2 + z$) avec $z = 0{,}090$ et ($1/3$, $2/3$, z) ($2/3$, $1/3$, $1/2 + z$) avec $z = -0{,}090$ pour les iodes; ($1/3$, $2/3$, z) ($2/3$, $1/3$, $1/2 + z$) avec $z = 0{,}324$ et $z = 0{,}61$ pour les carbones. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

hkil.	$\frac{F^2(hkil)}{F^2(hki\bar{l})}$ calculés.	$\frac{\text{I forme inverse (*)}}{\text{I forme directe}}$.
$21\bar{3}1$	1,18	>1
$40\bar{4}1$	1,35	>1
$32\bar{5}3$	1,33	>1
$40\bar{4}2$	1,09	>1
$31\bar{4}1$	0,83	<1

(*) Nous appelons forme directe celle qui correspond aux pyramides les plus développées sur les cristaux.

La piézoélectricité obtenue par compression des cristaux suivant [00.1] a donné les charges positives sur la base la moins développée, qui correspond d'après le tableau ci-dessus à la base $(000\bar{1})$. Les déterminations ont été effectuées à l'aide d'un montage électrométrique. Elles furent faites sur une vingtaine de cristaux provenant des différents solvants et conduisirent toujours au même résultat.

Les figures de corrosion réalisées sur les deux bases étaient nettes et hexagonales sur la plus développée (0001), et sans forme géométrique sur la moins développée $(000\bar{1})$. Ceci quelle que soit la provenance des cristaux, avec une solution de 80 ml d'acétone dans 100 ml de benzène et un temps d'attaque de 1 à 2 mn.

Ces déterminations nous ont ainsi permis d'identifier les pyramides les plus développées comme étant celles de notation $\{h0i\bar{l}\}$. C'est la notation que nous avons utilisée tout au cours de cette Note.

L'identité des résultats obtenus en phase vapeur et par croissance lente d'un germe cristallin en solution, nous ont amenés à reconnaître les bases et le prisme comme étant les formes de croissance et d'équilibre de l'iodure de guanidine en milieu pur. L'apparition des pyramides serait ainsi essentiellement due à une action des solvants.

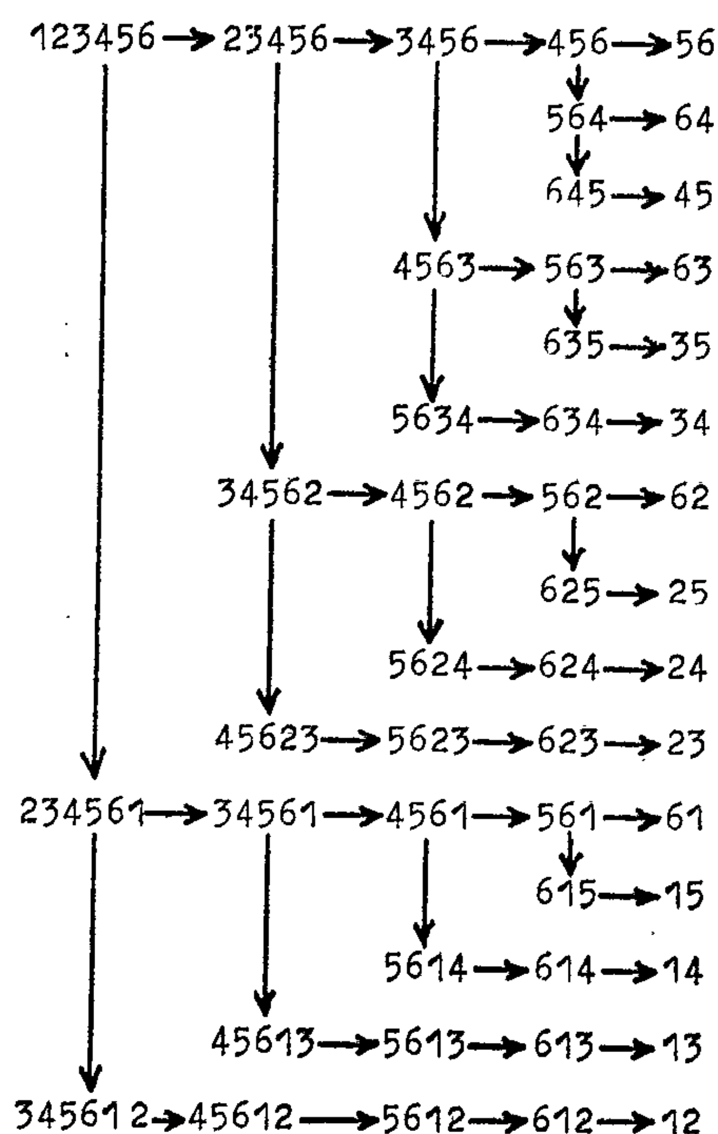
(1) W. THEILACKER, *Z. Kristallogr.*, 90, 1935, p. 51.
(2) HONIGMAN, *Z. Electrochem.*, 58, n° 5, 1954, p. 322.
(3) C. L. ANGELL et N. SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1957, p. 589.
(4) C. H. DAUBEN et D. H. TEMPLETON, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 841.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences, Caen.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Méthode géométrique pour l'inversion des matrices définies positives.* Note (*) de M. **Gérard von Eller**, présentée par M. Jean Wyart.

La méthode géométrique proposée ici était destinée primitivement à la détermination des espaces polaires (formes normées des inverses d'espaces proprement euclidiens normés) à m dimensions. C'est pourquoi nous aborderons en premier lieu ce cas simple, l'étendant ensuite aux cas plus généraux : inversion de matrices définies positives normées, puis de matrices définies positives quelconques.

1. *Espaces polaires.* — La technique utilisée est celle des condensations d'espaces ([1]) : à un espace proprement euclidien normé **12...j...k...m** à m dimensions (le raisonnement sera développé ici pour $m = 6$) défini par les angles *jk* que forment entre eux ses vecteurs de base **1**, **2**, ..., **j**, ..., **k**, ..., **m**, on substitue successivement des espaces à $m-1$, $m-2$, ..., 2 dimensions, par exemple : **1,23456** (dont les angles **1**, *jk* ont mêmes mesures que les dièdres de **123456** d'arête **1**), **12,3456** (dont les angles **12**, *jk* ont mêmes mesures que les dièdres de **1,23456** d'arête **12**), **123,456**, **1234,56**. L'angle **1234**,*56* est alors le supplément de celui que forment les vecteurs de base $\mathbf{5}_p$ et $\mathbf{6}_p$ de l'espace polaire. Les autres angles polaires s'obtiennent en suivant des chemins de condensation autres que la suite naturelle des nombres *123456*. Mais les différents chemins peuvent comporter des tronçons communs et la recherche d'une technique économique nous a conduits à l'organigramme présenté ci-dessous.



Dans cette figure seuls ont été portés les indices au-delà de la virgule, les autres étant de cette façon sous-entendus sans ambiguïté : ainsi *56* signifie *1234,56*. Chaque groupe de nombres intitule un tableau de valeurs d'angles. Ainsi 123456 et 4562 signifient respectivement

(1)

①					
21	②				
31	*32*	③			
41	*42*	*43*	④		
51	*52*	*53*	*54*	⑤	
61	*62*	*63*	*64*	*65*	⑥

(2)

④			
13,*54*	⑤		
13,*64*	**13**,*65*	⑥	
13,*24*	**13**,*25*	**13**,*26*	②

(où « *jk* » est mis pour « valeur numérique de *jk* », etc.).

Chaque flèche horizontale implique la condensation autour du premier vecteur nommé : 3456 → 456 signifie que les angles de **123,456** sont les dièdres de **12,3456** ayant **3** pour arête. Ces dièdres sont rapidement mesurés géométriquement, par projection stéréographique, au moyen d'un réseau de Wulff, comme angles au sommet **3** de triangles sphériques *345*, *346*, *356*. Chaque flèche verticale implique une permutation circulaire qui se traduit, dans les tableaux correspondants, par la transposition de la première colonne en dernière ligne. Les ressources d'une suite de permutations sont épuisées après la mise en tête du vecteur **3** (quel que soit m) pour le premier tableau, du vecteur **4** pour le second, ..., du vecteur **m** (dernier pivot, en l'occurrence **6**) pour l'avant-dernier tableau.

2. *Inverse des matrices définies positives normées.* — Soient t_{lc} les éléments. On procède de la manière suivante :

a. Constitution d'un tableau de type (1) dont les éléments sont $lc = \arccos t_{lc}$;

b. Calcul de l'espace polaire aboutissant à un tableau de type (1) d'éléments $l_p c_p$;

c. Déduction de l'inverse de la matrice proposée : ses éléments diagonaux W_{ll} sont donnés à partir d'un produit de sinus. On pourra, par exemple, obtenir W_{44} suivant

$$W_{44} = [\sin(\mathit{34}) \sin(\mathbf{3},\mathit{14}) \sin(\mathbf{31},\mathit{64}) \sin(\mathbf{316},\mathit{34}) \sin(\mathbf{3165},\mathit{24})]^{-2}$$

ou toute autre séquence similaire.

Les éléments non diagonaux sont obtenus par

$$W_{lc} = (W_{ll} W_{cc})^{\frac{1}{2}} \cos(l_p c_p),$$

3. *Inverse de matrices définies positives quelconques.* — On procède de la façon suivante :

a. Normalisation par division de chaque élément par $(t_{ll}t_{cc})^{+1/2}$;

b. Inversion suivant le processus ci-dessus;

c. Dénormalisation par division de chaque élément par $(t_{ll}t_{cc})^{1/2}$.

Le problème de la précision des calculs au réseau de Wulff a été traité dans une Note précédente [2].

(*) Séance du 5 juin 1963.

[1] G. von Eller, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 958.

[2] A.-M. Vialard et G. von Eller, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3444.

(*Laboratoire de rayons X de l'I.R.C.H.A., 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Mesures galvanomagnétiques relatives à du silicium de type* N *soumis à une contrainte axiale.* Note (*) de MM. **Robert Jary** et **Claude Greffe**, présentée par M. Jean Wyart.

Des mesures de différence de potentiel sur des échantillons de silicium parcourus par un courant constant ont permis d'observer que la magnétorésistance diminuait tandis que la tension de Hall augmentait en présence d'une contrainte axiale parallèle au courant pour du silicium de type N tiré suivant [100].

Données expérimentales. — *Échantillons.* — Ils sont découpés par ultrasons (1). La figure 1 indique les formes des échantillons ainsi que leur disposition par rapport au champ magnétique, au champ électrique et à la contrainte.

Courant d'alimentation. — Le courant qui traverse l'échantillon est maintenu constant quelles que soient les variations de résistance du silicium et de tension de la source. En effet (*fig.* 2), le circuit comprend en série, outre l'échantillon 1, un appareil de mesure à plusieurs sensibilités 2, sept décades de résistances 3, des résistances de précision 4, une source 5 et un potentiomètre hélicoïdal 6 entraîné par un servomoteur 7. Les décades servent à fixer le courant à une valeur proche de celle désirée. La différence de potentiel qui apparaît aux bornes de la résistance de précision en service est comparée sur un potentiomètre à courant continu 8 à la valeur

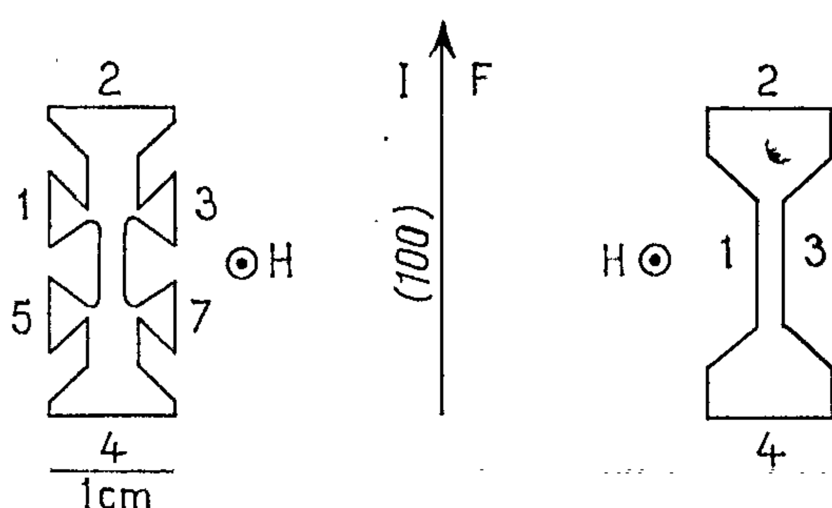


Fig. 1.

affichée sur celui-ci. Le déséquilibre actionne le servomoteur à travers un amplificateur 9. Ce dispositif assure sans difficulté un courant constant à mieux que 10^{-4} près pour des valeurs réglables entre 10 μA et 20 mA.

Champ magnétique. — Il est réglable entre 1000 et 10 000 gauss dans l'entrefer d'un aimant étalonné au moyen d'un appareil à résonance magnétique nucléaire.

Températures. — Les mesures ont été effectuées à 77 ou à 300°K. A la température de l'azote liquide, l'échantillon trempe directement dans ce fluide. A la température ordinaire, l'échantillon est plongé dans une huile isolante provenant d'un thermostat. La stabilité est voisine de 1/50e de degré. Un porte-échantillon partiellement en matière plastique limite les fuites thermiques.

Contrainte. — Il s'agit d'une traction vers le haut de l'échantillon, sous l'effet d'un poids et d'un renvoi. Un petit monte-charge électrique permet une mise en contrainte progressive. Des mesures ont été faites avec des contraintes atteignant 5.10^8 dynes/cm^2.

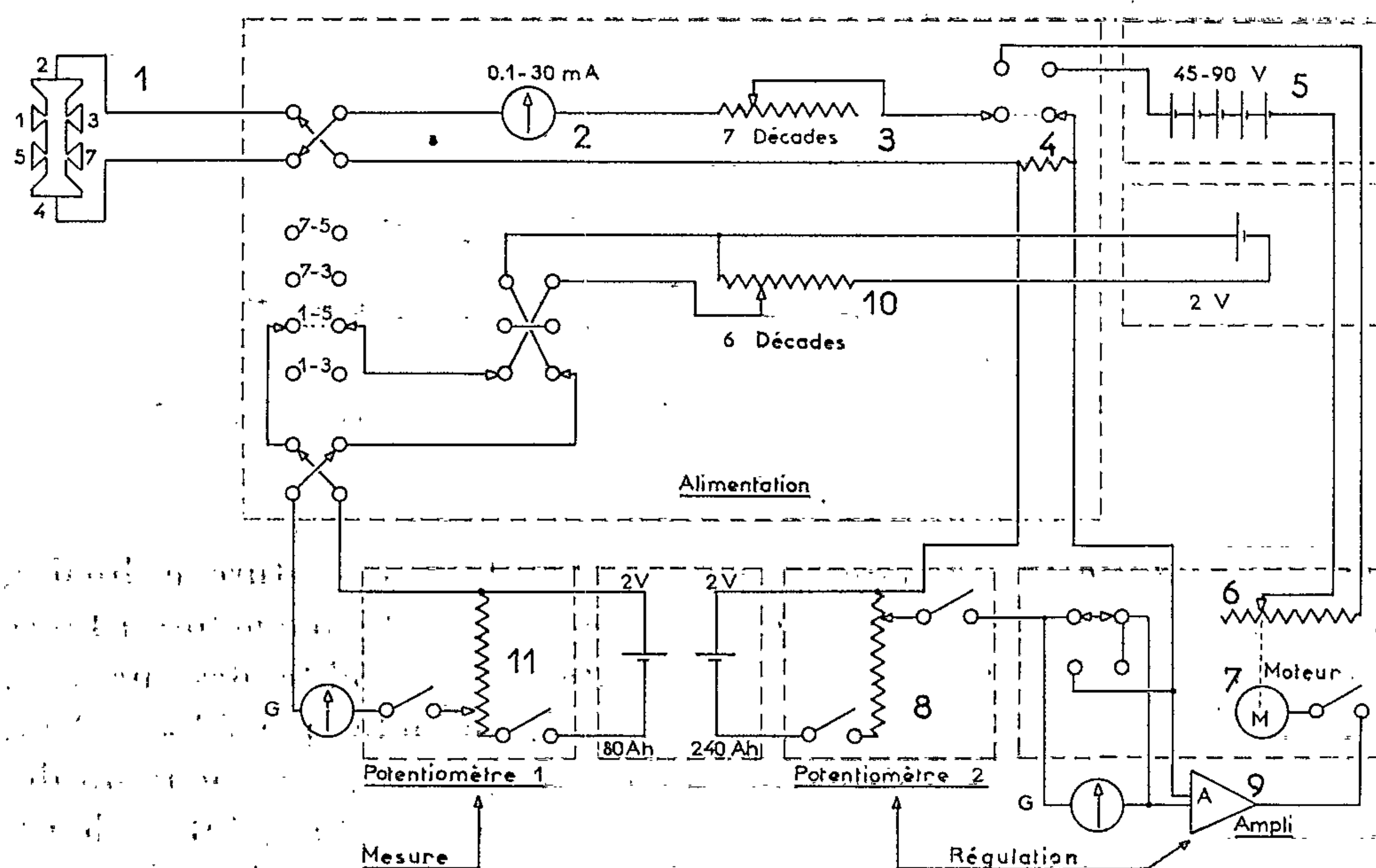


Fig. 2. — Mesures galvanomagnétiques. Schéma de principe.

Contre-tension. — Il est possible d'interposer dans le circuit de sortie une contre-tension réglable par un jeu de décades 10 (*fig.* 2).

Mesures. — Toutes les mesures de potentiels sont faites par opposition sur un potentiomètre à courant continu 11 (*fig.* 2). Dans les meilleures conditions, la fidélité est de l'ordre de quelques 10/1000e.

Résultats expérimentaux. — Ils concernent du silicium de type N, les échantillons étant coupés parallèlement à l'axe [100] dans une plaquette perpendiculaire à l'axe de tirage du barreau monocristallin dont elle provient. La résistivité est de l'ordre de 200 Ω.cm à 300°K.

Magnétorésistance. — Pour un échantillon donné, à courant fixé et constant circulant entre les sondes 2 et 4, la différence de potentiel entre les sondes 7 et 3, par exemple, est mesurée pour différentes valeurs du champ magnétique et les deux sens possibles de celui-ci.

A charge nulle et champ nul, on lit V_0.

A charge nulle et en présence d'un champ magnétique, on obtient $V_1 = V_0 + \Delta V_M$, ΔV_M étant positif et représentant la magnétorésistance.

Avec charge, sans champ magnétique, la valeur lue devient $V_2 = V_0 - \Delta V_P$, ΔV_P étant positif (traction) et représentant la piézorésistance.

Enfin, en superposant la charge et le champ, on trouve

$$V_3 = V_2 + \Delta V'_M = V_0 - \Delta V_P + \Delta V'_M,$$

$\Delta V'_M$ étant le nouvel accroissement dû au champ à partir de $V_0 - \Delta V_P$.

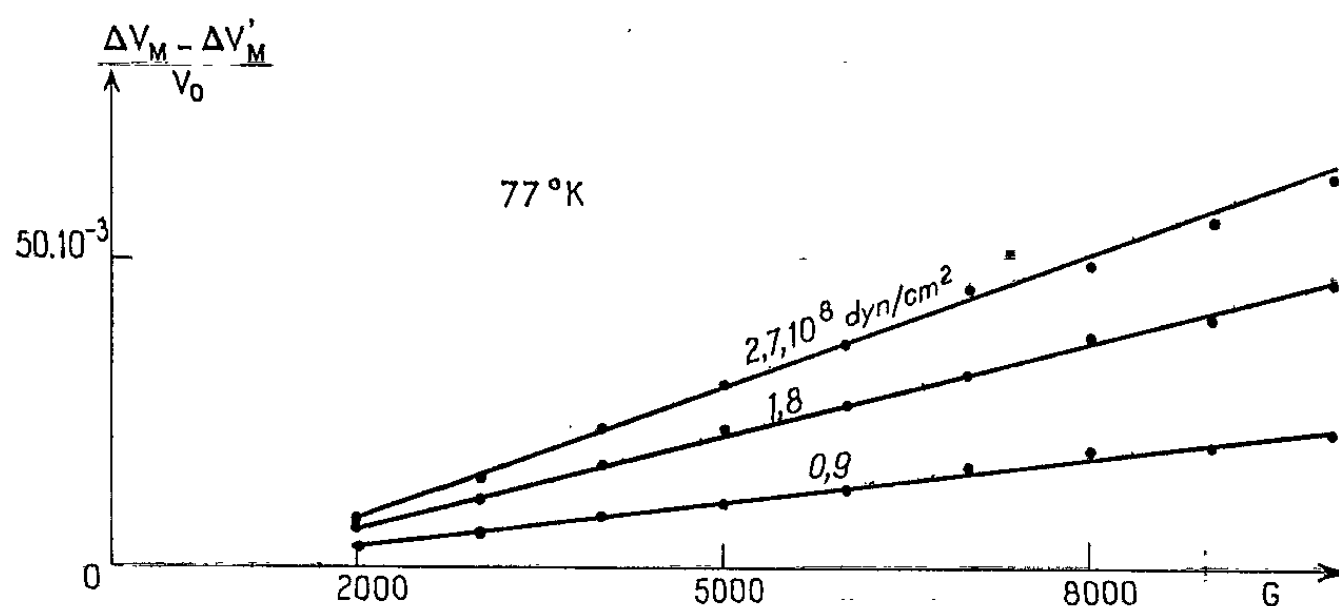


Fig. 3.

On observe alors, aux faibles charges et à la température ordinaire, que $\Delta V'_M = \Delta V_M$, c'est-à-dire que piézorésistance et magnétorésistance se superposent parfaitement dans la limite de sensibilité des mesures. Aux charges plus élevées, à 300 et à 77°K, on note que $\Delta V'_M < \Delta V_M$. La figure 3 indique les valeurs de $(\Delta V_M - \Delta V'_M)/V_0$ à 77°K pour un des échantillons utilisés. A 300°K, l'effet, environ 70 fois plus petit à charge égale, reste mesurable pour une contrainte voisine de 5.10^8 dynes/cm^2.

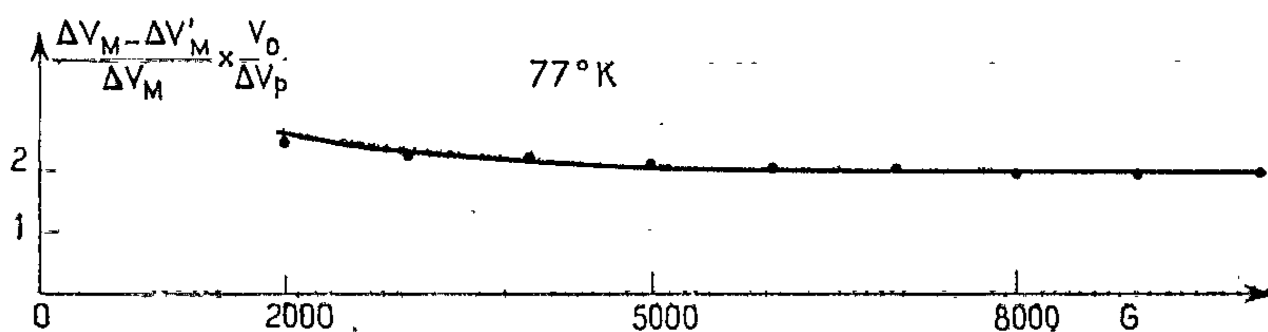


Fig. 4.

Les pentes des courbes obtenues sont sensiblement proportionnelles aux contraintes.

On a aussi calculé $G = [(\Delta V_M - \Delta V'_M)/\Delta V_M]\ (V_0/\Delta V_P)$ d'après Keyes ([2]) (*fig.* 4) dont la valeur dépend très peu du champ magnétique et de la contrainte.

Effet Hall. — Sans charge, la moyenne des mesures (B^+, B^-, I^+, I^-) entre les sondes 1 et 3 (ou 5 et 7) fournit V_H. Avec une charge, les mêmes

mesures donnent une autre valeur V_{HP}. On observe que $V_{HP} > V_H$, $(V_{HP} - V_H)/V_H$ étant par exemple voisin de 2.10^{-2} à 300°K pour une contrainte atteignant $4,7.10^8$ dynes/cm².

CALCUL THÉORIQUE. — Un calcul concernant les effets observés fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) E. H. PUTLEY, *The Hall effect and related phenomena*, Butterworths, p. 40.

(2) R. W. KEYES, *Phys. Rev.*, 103, n° 5, 1956, p. 1240.

(*Laboratoire de Physique de l'École Nationale Supérieure des Mines.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Corrélation entre l'intensité de la bande d'absorption infrarouge* ν ($\equiv$CH) *et le déplacement chimique du proton en résonance magnétique nucléaire, dans les acétyléniques vrais.* Note (*) de M. **Pierre Jouve**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'intensité de la bande d'absorption infrarouge, caractéristique de la vibration de valence ν ($\equiv$C—H) et de ses harmoniques, est liée au moment dipolaire de la liaison, c'est-à-dire à l'environnement électronique du proton acétylénique. Le déplacement chimique δ de ce proton, en résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) est également lié à cet environnement électronique. Nous montrons que l'intensité de la bande infrarouge, A, et le déplacement chimique RMN, δ, dépendant du même phénomène, sont liés entre eux.

Intensité de la vibration de valence ν ($\equiv$CH). — La fréquence de vibration de valence ν ($\equiv$CH) des composés acétyléniques vrais ne varie que fort peu avec la structure du reste de la molécule ([1]). Par contre, l'*intensité* de la bande d'absorption infrarouge se modifie nettement d'un composé à l'autre. Nous avons mesuré, pour plusieurs composés acétyléniques vrais, l'intensité intégrée apparente

$$A = \frac{1}{Cl}\int_0^\infty \mathrm{Log}\,\frac{T_0}{T}\,d\nu^*,$$

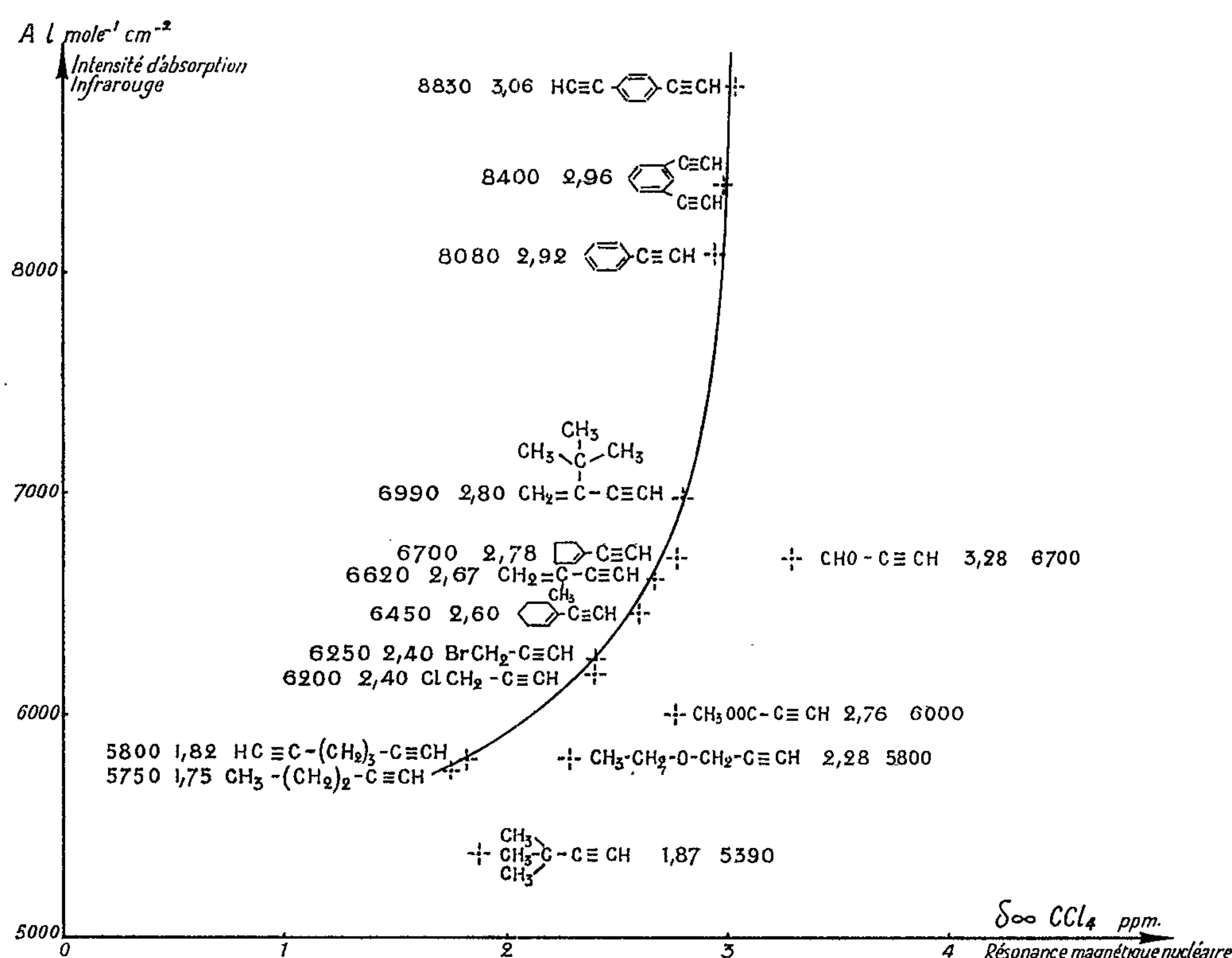
ν^*, nombre d'onde; T_0, transmission hors de la bande d'absorption; T, transmission au nombre d'onde ν^*; l, longueur de la cuve; C, concentration du composé (dans CCl_4).

Les spectres d'absorption par transmission ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à réseau, double faisceau (Perkin-Elmer 125). La largeur de la bande fondamentale à mi-hauteur varie de 15 à 20 cm^{-1}; la largeur spectrale de la fente est de 0,71 à 0,73 cm^{-1}. La courbe $\mathrm{Log}\, T_0/T = f(\nu^*)$ a été reportée point par point et la surface de la bande mesurée avec un planimètre mécanique de précision.

Signalons toutefois une légère difficulté : une bande faible apparaît, vers les basses fréquences, à 20 cm^{-1} environ de la bande principale. Certains auteurs [([2]), ([3])] l'attribuent à une résonance de Fermi; d'autres [([4]), ([5])] invoquent une « transition chaude ». Nous n'avons pas séparé les deux bandes (nous avons constaté que l'intensité de la bande faible est, en moyenne, de 8 à 10 % de l'intensité totale). Nous avons adopté la valeur des intensités *apparentes* pour des concentrations voisines de 0,4 mole/l, car les extrapolations à concentration nulle manquent totalement de précision en phase liquide (du fait des actions intermoléculaires). Nous avons choisi cette concentration pour pouvoir travailler avec une longueur de cuve faible (0,1 mm environ), et nous trouver dans les conditions de validité de la loi de Lambert.

Déplacement chimique (δ *et* δ_∞) *en résonance magnétique nucléaire.* — En R. M. N., nous avons montré que la variation $\Delta\delta = \delta_{pur} - \delta_{\infty CCl_4}$ est

de $0{,}12 \pm 0{,}04 . 10^{-6}$, pour tous les composés indiqués sur la courbe de la figure 1. Cette valeur remarquablement constante nous permet de penser que leur autoassociation est sensiblement identique, et qu'il est légitime de les comparer entre eux à la même concentration. Nous remarquons qu'il n'en *est plus de même pour les composés oxygénés s'écartant de la courbe de la figure* 1, car : $\Delta\delta = 0{,}30 . 10^{-6}$ pour l'éther, $\Delta\delta = 0{,}54 . 10^{-6}$ pour l'ester, $\Delta\delta = 0{,}76 . 10^{-6}$ pour l'aldéhyde.



Corrélation entre A *et* δ_∞. — L'intensité de l'absorption infrarouge est liée au moment dipolaire de la liaison ([6]), donc à l'environnement électronique du proton acétylénique. On sait que le déplacement chimique R. M. N. de ce proton *est aussi lié à l'environnement électronique. Nous pouvons donc comparer l'intensité de l'absorption infrarouge* A *au déplacement* δ_∞ *R. M. N.* Nous avons adopté la valeur du déplacement chimique δ_∞ à dilution infinie dans CCl_4, pour éliminer les effets de susceptibilité magnétique, et d'anisotropie magnétique. Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés, comme précédemment ([7]), à l'aide d'un appareil 60 MHz (A 60 Varian). Les résultats obtenus sont rassemblés sur la courbe de la figure 1 (où le premier nombre donne A, le second donne $\delta_{\infty CCl_4}$. *Cette courbe (fig.* 1) *confirme le lien que nous escomptions entre le* $\delta_{\infty CCl_4}$ *en R. M. N., et l'intensité d'absorption infrarouge* A.

Rappelons, à ce sujet, que R. W. Bayer ([8]) a montré récemment que l'intensité infrarouge des acétyléniques vrais est liée à la constante

d'Hammet. Nous remarquons que, si les résultats relatifs à 11 acétyléniques viennent se placer sur une même courbe, le tertiobutylacétylène possède une intensité infrarouge plus petite que ne le laisse prévoir la R. M. N.; mais nous avions déjà signalé le comportement anormal de ce composé [7]; nous avons également constaté que la fréquence de valence ν (C≡C) est, pour ce carbure, de 18 cm^{-1} plus faible que celle de tous les autres carbures. On notera enfin que *les composés oxygénés* sont nettement en dehors de la courbe. Les valeurs de $\Delta\delta$ mentionnées plus haut nous permettent de penser que cet écart est dû aux actions intermoléculaires : la grandeur de cet écart varie d'ailleurs comme $\Delta\delta$.

TABLEAU I.

Composé.	δ_{∞} CCl_4.	A($l.mole^{-1}.cm^{-2}$).	
$C_6H_5-C\equiv CH$	2,92	$\nu(\equiv CH)$	8 080
		$2\nu(\equiv CH)$	70,8
		$3\nu(\equiv CH)$	3,23
$CH_2=C(CH_3)-C\equiv CH$	2,67	$\nu(\equiv CH)$	6 620
		$2\nu(\equiv CH)$	60,10
		$3\nu(\equiv CH)$	2,70
$BrCH_2-C\equiv CH$	2,40	$\nu(\equiv CH)$	6 250
		$2\nu(\equiv CH)$	55,20
		$3\nu(\equiv CH)$	2,40
$CH_3-(CH_2)_2-C\equiv CH$	1,75	$\nu(\equiv CH)$	5 750
		$2\nu(\equiv CH)$	52,96
		$3\nu(\equiv CH)$	1,78

Nous avons vérifié pour : phénylacétylène, isopropénylacétylène, bromure de propargyle et pentyne, que la corrélation entre δ_{∞} et A existe également pour les harmoniques 2ν (≡C—H) et 3ν (≡C—H) de la vibration fondamentale ν (≡CH) étudiée ici. C'est ce que montre le tableau I.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) N. SHEPPARD et D. M. SIMPSON, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 6, 1952, p. 1-33.

(2) W. KAYE, *Eleventh Annual Pittshurg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectr.*, 1959.

(3) R. A. NYQUIST et W. J. POTTS, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 419.

(4) C. S. KRAIHANZEL et R. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3670.

(5) PHAN VAN HUONG et J. LASCOMBE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2543.

(6) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, 26, Springer Verlag, Berlin, 1958.

(7) P. JOUVE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1497.

(8) R. W. BAYER, *Studies in Molecular Spectroscopy Purdue University*, Ph. D., 1961.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne à la Sorbonne, Paris* et *Laboratoire de Recherches de Chimie organique à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectroscopique de l'association chloroforme-triéthylamine.* Note (*) de M. **Louis Bellon**, transmise par M. Paul Pascal.

Exposé d'une méthode de détermination de la constante d'association chloroforme-triéthylamine, dans l'heptane, par spectrographie d'absorption ultraviolette.

On a obtenu à 18° pour la valeur de cette constante (exprimée en fonction des fractions molaires) : $K_x = 4,5 \pm 0,5$.

Si de nombreuses études ont mis en évidence l'existence d'association entre le chloroforme (BH) et la triéthylamine (A), les seules données thermodynamiques relatives à cette association ont été obtenues par résonance magnétique nucléaire (R. M. N.). Leur précision est assez faible. Pimentel [6] donne

$$\text{à } 28^\circ : \quad K_x = 3 \pm 1 \qquad \text{et} \qquad \text{à } -23^\circ : \quad K_x = 12 \pm 4.$$

Nous avons pensé qu'il serait possible d'obtenir une précision meilleure par spectrographie ultraviolette en utilisant la méthode suivante.

Principe de la méthode préconisée. — Considérons une solution de chloroforme et de triéthylamine dans l'heptane (S). Cette solution est le siège de la réaction



$$(1) \qquad BH + A \rightleftharpoons BH\ldots A.$$

En désignant par x les fractions molaires, nous avons

$$K_x = \frac{x_{BH\ldots A}}{x_{BH} \cdot x_A}.$$

Connaissant les fractions molaires globales x_{BH^0}, x_{A^0} il suffit pour déterminer K_x de connaître l'une des trois grandeurs $x_{BH\ldots A}$, x_{BH} ou x_A, puisque

$$x_{BH} = x_{BH^0} - x_{BH\ldots A}, \qquad x_A = x_{A^0} - x_{BH\ldots A}.$$

Nous allons chercher à déterminer x_A; pour cela nous allons étudier l'équilibre précédent en présence d'un autre donneur de proton B'H, susceptible de s'associer à A suivant la réaction



$$(2) \qquad B'H + A \rightleftharpoons B'H\ldots A.$$

Nous supposerons réalisées les conditions suivantes :

a. La quantité totale de B'H est telle que $x_{B'H^0} \ll x_A$ de sorte que la quantité de A associée à B'H est toujours négligeable par rapport à celle qui s'associe à BH. B'H existera dans le système étudié sous la forme B'H et sous la forme associée B'H...A. En désignant par K'_x la constante de l'équilibre (2),

$$(3) \qquad \frac{x_{B'H\ldots A}}{x_{B'H}} = K'_x \cdot x_A$$

(B'H jouera donc simplement un rôle d'indicateur).

b. B'H absorbe dans le proche ultraviolet, c'est-à-dire dans une région où le chloroforme et la triéthylamine sont transparents.

c. Les équilibres (1) et (2) sont les seuls équilibres pouvant se produire entre les constituants du système étudié. Les conditions précédentes peuvent être réalisées en prenant pour B'H des phénols. Nous avons utilisé : le *p*-crésol et les *p*-F, Cl, Br-phénols.

En opérant avec des cuves de 5 cm, $x_{B'H^0}$ est de l'ordre de 10^{-4}, ce qui exclut les possibilités d'autoassociation des phénols.

La détermination de K_x nécessite la connaissance de x_A; x_A se calcule par la relation (3) à partir de K'_x et de $x_{B'H...A}/x_{B'H}$. Ceux-ci sont déterminés spectrographiquement par les méthodes usuelles [(1) à (4)].

Expérimentalement on trace :

a. une famille F' de spectres d'un phénol dans une série de solvants mixtes A, S, pour lesquels

$$0 < x_{A^0} < a \qquad (a \simeq 0,5.10^{-2}).$$

L'étude graphique de cette famille permet de calculer K'_x et de relier numériquement x_A au rapport $x_{B'H...A}/x_{B'H}$;

b. une famille F de spectres du phénol précédent dans des solvants mixtes ternaires A, S, BH, pour lesquels x_A a la valeur constante a et x_{BH^0} varie de 0 à b : $b \simeq 10^{-1}$.

Si un spectre de la famille F coïncide avec un spectre de la famille F', on peut admettre que ces deux spectres correspondent à des solutions pour lesquelles les valeurs de x_A sont égales. En réalité, à cause de l'effet de solvant, il y a rarement coïncidence parfaite d'un spectre de F et d'un spectre de F', autrement dit la valeur calculée de K_x dépend de la longueur d'onde λ; elle dépend aussi de x_{BH^0}, mais pour une valeur donnée de λ, la limite vers laquelle tend K_x lorsque x_{BH^0} tend vers zéro doit être :

a. indépendante de λ;

b. indépendante du phénol jouant le rôle d'indicateur.

L'application de la méthode précédente par Mlle H. Desalos (5) a conduit aux résultats suivants, à 18°C :

Nature du phénol.	K_x.
p-crésol........................	$3,7 < K_x < 5,0$
p-F-phénol.....................	$3,75 < K_x < 5,35$
p-Cl-phénol....................	$4,05 < K_x < 5,12$
p-Br-phénol....................	$4,10 < K_x < 5,58$

Ces valeurs ont été obtenues par extrapolation à partir de valeurs moyennes mesurées pour trois valeurs de x_{BH^0}. Le calcul est fait de la façon suivante :

Pour un phénol et une valeur de x_{BH^0} donnés, on prend la moyenne des valeurs de K_x mesurées à différentes longueurs d'onde (quatre ou cinq en général) et pour une série d'au moins cinq expériences faites dans des

conditions analogues. (L'écart quadratique moyen existant entre les valeurs de K_x mesurées dans les mêmes conditions expérimentales : même phénol, même longueur d'onde, même valeur de x_{BH^0} est de l'ordre de 0,3.) Ces résultats nous ont conduit à adopter la valeur $K_x = 4,5 \pm 0,5$ à 18°.

Accessoirement ont été mesurées les constantes K'_x d'association des phénols précédents avec la triéthylamine. Les résultats obtenus sont les suivants :

Nature du phénol.	θ (°C).	K'_x.
p-crésol	17,9	590 ± 30
p-F-phénol	17,8	1360 ± 70
p-Cl-phénol	17,6	2000 ± 90
p-Br-phénol	17,7	2200 ± 60

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) HILDEBRAND et BENESI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2704.
(2) S. NAGAKURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5693-5698.
(3) KETELAAR, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1952, p. 1104.
(4) BELLON, *Thèse*, Bordeaux, 1960.
(5) H. DESALOS, *Diplôme d'Études supérieures*, Rabat, 1963.
(6) PIMENTEL et HUGGINS, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1244-1247.

(*Faculté des Sciences, Rabat, Maroc.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique d'oxydation du magnésium dans l'anhydride carbonique humide aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Raymond Darras, Jean Paidassi** et **Francis Leroy**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cinétique d'oxydation du magnésium en présence d'anhydride carbonique humide a été comparée à celle observée dans l'oxygène humide, dans l'intervalle 500-600°C. Au-dessous de 560°C, l'oxydabilité nettement plus faible du magnésium dans la première atmosphère est vraisemblablement due à une adsorption préférentielle de l'anhydride carbonique sur la surface des échantillons, inhibant la réaction de la vapeur d'eau avec le métal.

Dans des Notes antérieures relatives aux cinétiques d'oxydation du magnésium dans l'oxygène, l'argon, l'azote et l'air humides [(1), (2), (3)], nous avons montré que ce métal réagit surtout avec la vapeur d'eau véhiculée par le gaz porteur, comme en témoigne sa réaction avec l'argon humide. Il n'en reste pas moins que la nature du gaz porteur exerce une influence indéniable. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'examiner le cas particulier où ce dernier est de l'anhydride carbonique, d'autant plus qu'une certaine influence inhibitrice de ce gaz avait été signalée précédemment [(4), (5)].

La technique opératoire utilisée dans nos expériences a déjà été décrite (1). Cependant, afin d'éviter toute diffusion rétroactive de l'air ambiant dans la cloche laboratoire de la thermobalance, laquelle risquait d'intervenir étant donné la masse spécifique élevée du gaz carbonique, nous avons, dans le cas présent, préféré placer l'ensemble de l'appareil dans une boîte à gants étanche. L'anhydride carbonique, renfermant comme impuretés principales, en volumes par million : $O_2 < 8\text{-}10$; $N_2 < 500$, était purifié par passage dans une colonne de cuivre réduit chauffé à 400°C, ce qui abaissait sa teneur en oxygène à 2-4 v. p. m., puis humidifié par barbotage dans de l'eau permutée maintenue à 25°C. Après balayage soigné de la boîte à gants, on réduisait le débit gazeux à sa valeur de régime, soit 300 cm^3/mn.

Les diagrammes des figures 1 et 2 récapitulent les résultats obtenus. On y constate qu'à 500°C l'oxydation reste encore très faible, si bien que nous avons dû renoncer à étudier les cinétiques aux températures inférieures, par suite de la sensibilité insuffisante de la thermobalance Chevenard utilisée.

Dans l'intervalle 525-600°C, les courbes d'oxydation présentent une période d'induction dont la fin est approximativement repérée par le signe o sur les diagrammes, après quoi s'établit une loi linéaire. Aux températures de 525 et surtout 500°C, il semble que l'oxydation linéaire de régime ne soit pas encore établie après 100 h, durée maximale de nos

essais. Néanmoins, dans un but de comparaison, nous l'avons caractérisée par les pentes de ces courbes relatives à 100 h de réaction.

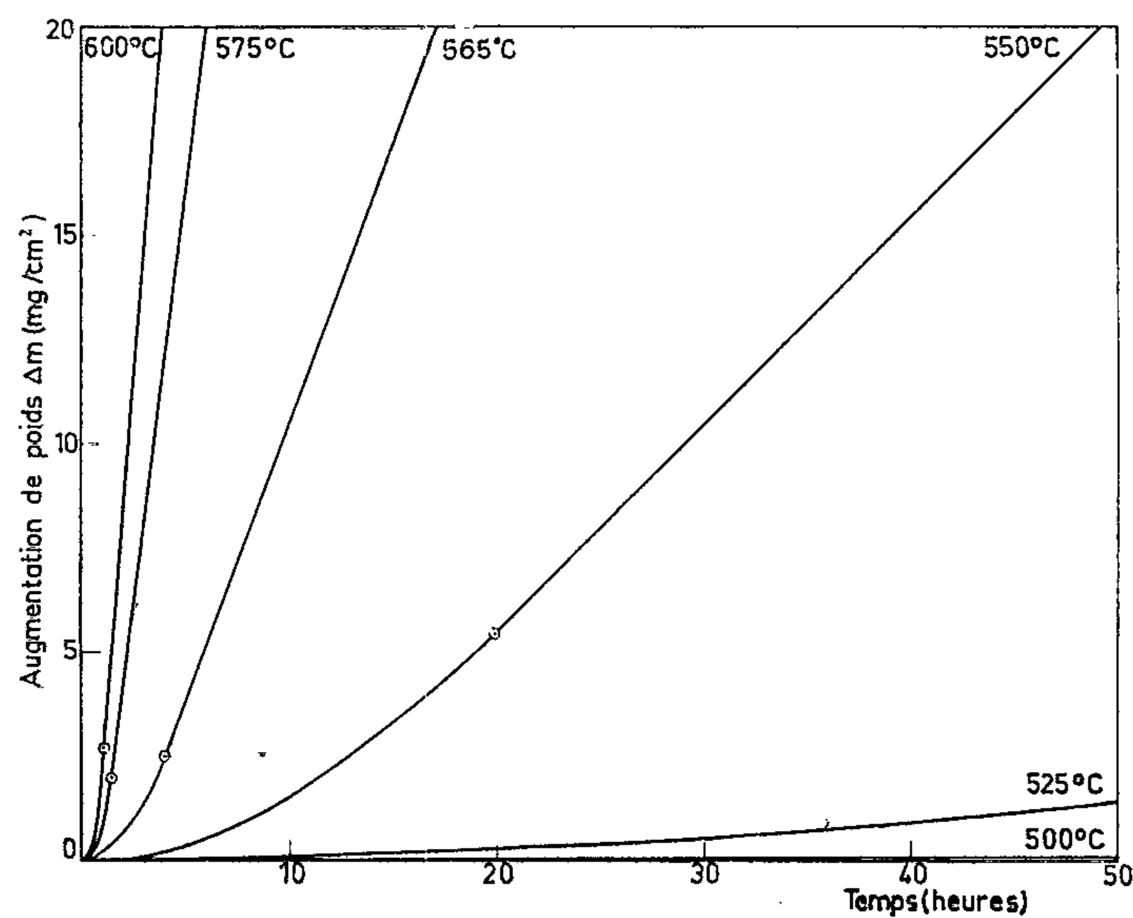


Fig. 1.

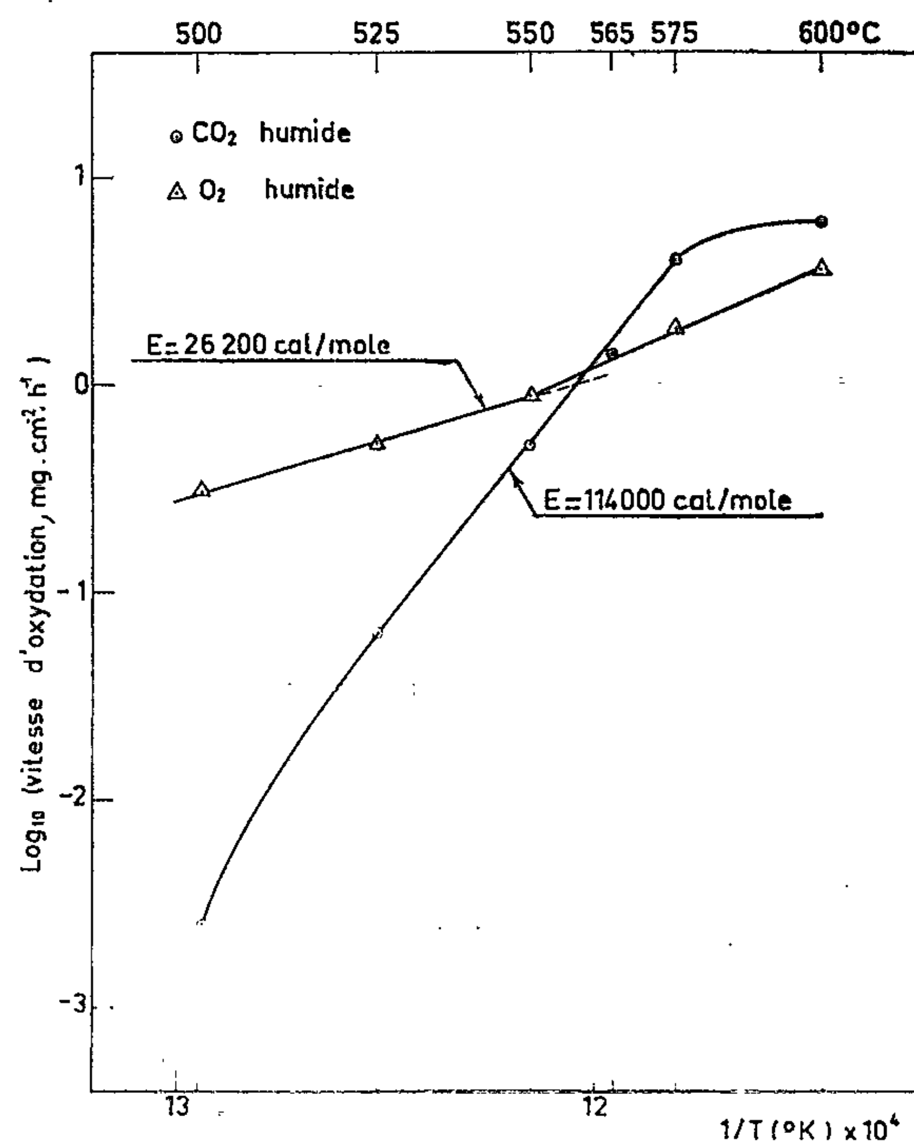


Fig. 2.

De même que lors de l'oxydation du magnésium en présence d'oxygène, azote, air ou argon humides [(1), (2), (3)], les pellicules formées s'avèrent très poreuses et constituées de magnésie cubique, à l'exclusion de toute

trace de carbonate; toutefois, dans le cas présent, cet oxyde est particulièrement mal cristallisé. Par contre, on peut à peine soupçonner, à l'interface métal-oxyde, le mince film compact et adhérent au métal sous-jacent, dont nous avions reconnu l'existence dans les autres atmosphères [(1), (2), (3)]. En outre, alors qu'à 500°C la pellicule, d'ailleurs très mince, est blanche, à mesure que la température s'élève, sa couleur passe au gris de plus en plus foncé, puis au noir franc, sans doute par suite du dépôt de particules de carbone issues de la réduction de l'anhydride carbonique; en effet, les analyses chimiques montrent que la concentration en cet élément dans la magnésie atteint 3 % à 600°C.

La figure 2 indique, dans la représentation d'Arrhénius, la variation de la constante linéaire de réaction $k_{l(CO_2)}$ avec la température; on constate que, dans l'intervalle 525-575°C, le processus d'oxydation peut être caractérisé par une énergie d'activation trouvée égale à 114 000 cal/mole. Par contre, au-dessus de 575°C, la croissance de $k_{l(CO_2)}$ avec la température devient très lente.

Dans l'intervalle 500-550°C, la vitesse d'oxydation est très inférieure à celle $k_{l(O_2)}$ déterminée antérieurement pour la réaction du magnésium avec l'oxygène humide (*fig.* 2) (1); c'est ainsi qu'à 500°C, la valeur du rapport des vitesses $k_{l(CO_2)}/k_{l(O_2)}$ ne dépasse pas 0,01. Cependant, ce rapport augmente fortement avec la température, atteint l'unité vers 560°C, et se stabilise finalement au voisinage de 1,7 à partir de 575°C.

Ainsi, *aux températures inférieures à* 560°C, le gaz carbonique humide se montre beaucoup moins réactif, vis-à-vis du magnésium, que les autres atmosphères considérées jusqu'à présent, en particulier l'oxygène et surtout l'argon humides [(1), (2), (3)]. On doit donc admettre que, dans ce domaine, le gaz carbonique inhibe fortement la réaction du métal avec la vapeur d'eau.

Il ne semble pas que l'explication de cette propriété doive être recherchée dans la formation, même transitoire, d'un film de carbonate de magnésium qu'il nous a été impossible de déceler par diffraction électronique, qui est d'ailleurs thermodynamiquement instable, à l'état massif, dans le domaine de température exploré (6), et qui commence effectivement déjà à se dissocier dès 400°C en présence de gaz carbonique sous la pression normale (7). Cela étant, on est amené à penser que le gaz carbonique intervient surtout par sa faculté d'adsorption préférentielle prononcée, sans doute d'abord à la surface du métal puis, lorsque la réaction s'est amorcée, sur le film mince adhérent. Des essais exploratoires semblent d'ores et déjà étayer cette hypothèse : on peut en effet vérifier qu'à 500°C par exemple, la magnésie fixe irréversiblement des quantités considérables d'anhydride carbonique (8).

Dans cette perspective, l'énergie d'activation très élevée de 114 000 cal par mole que nous avons obtenue, correspondrait à l'effet résultant de l'oxydation et de la chimisorption. A partir de 560°C, cette dernière

deviendrait négligeable, ce qui expliquerait que la valeur de l'énergie d'activation se réduise alors sensiblement à celle caractérisant l'oxydation du magnésium dans l'oxygène humide.

Quant à l'excès de la vitesse de réaction $k_{l(CO_2)}$ par rapport à $k_{l(O_2)}$ *au-dessus de* 560°C, il pourrait être imputable à l'action nocive des fines particules de carbone, issues de la réduction du gaz carbonique, sur la résistance mécanique du mince film compact et adhérent dont l'épaisseur de régime rétrograderait par suite d'une propension accrue à la fissuration.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) R. Darras, J. Paidassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 869.

(2) R. Darras, J. Paidassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2753.

(3) R. Darras, J. Paidassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 903.

(4) R. Caillat et R. Darras, *Actes de la deuxième Conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, Genève, 1958, vol. 5, Communication P/1146, p. 220.

(5) R. Darras, *Industries atomiques*, 9-10, 1959, p. 54-55.

(6) O. Kubaschewski et E. L. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1958, p. 340.

(7) R. M. Dell et S. W. Weller, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, Part 12, p. 2203.

(8) R. Aubeau, Communication personnelle.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay, Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides, Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides.)

ÉLECTROCHIMIE. — *La conductibilité électrique dans le système* ZrO_2-La_2O_3 *entre* 1 000 *et* 1 700°C. Note (*) de Mme **Anne-Marie Anthony**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note précédente (1), nous avons examiné la conductibilité électrique d'un échantillon de zircone à 13 mol % d'oxyde de lanthane entre 1 200 et 1 650°C, et nous avons montré qu'elle peut s'écrire

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

σ_0, constante;
E, énergie d'activation;
k, constante de Boltzmann.

Nous reprenons cette étude sur des échantillons de zircone contenant de 5 à 33 mol % de La_2O_3. La méthode utilisée est identique à celle que nous avons déjà décrite. Les échantillons contiennent deux phases (2) : la zircone et le composé stœchiométrique $La_2Zr_2O_7$. Au-dessus de 1 450°C, ce composé devient non stœchiométrique par dissolution de zircone.

Il serait vain d'envisager une théorie complète de la conductibilité électrique d'un système aussi complexe. Toutefois, les résultats consignés dans la figure 1 imposent deux remarques :

— d'une part, pour toute teneur en La_2O_3, le $\log \sigma$ en fonction de $1/T$ fait apparaître trois segments de droite, de pente invariable;

— d'autre part, la conductibilité électrique ainsi que la température de transition T_0 entre le segment AB et le segment BC sont d'autant plus élevées que la teneur en oxyde de lanthane est plus faible.

Les trois segments de droite donnent trois pentes, c'est-à-dire trois énergies d'activation E_1, E_2 et E_3. Une étude de σ en fonction de la pression d'oxygène p_{O_2}, pour diverses teneurs en oxyde de lanthane, conduit aux résultats déjà publiés (1) : pas de variation de la conductibilité dans le domaine de température 1 200-1 400°C (segment AB) et variation importante de σ avec p_{O_2} entre 1 400 et 1 600°C (segment BC). Ainsi les mesures de la conductibilité électrique en fonction de la température et en fonction de la pression d'oxygène permettent de conclure à la présence de trois mécanismes de conduction, qui caractérisent le système ZrO_2-La_2O_3 et qui ont déjà été examinés : le segment AB correspond à la création de défauts de cations (défauts de Frenkel); le segment BC au départ d'oxygène avec libération de deux électrons (défauts de Schottky) et le segment CD, sans doute, à l'émission thermoionique.

La variation inverse de la conductibilité électrique avec la teneur en oxyde de lanthane (tableau I) ainsi que la variation de T_0 ne sont pas liés au mécanisme de la conduction, mais plutôt au nombre des défauts

TABLEAU I.

Conductibilité électrique dans le système ZrO_2-La_2O_3.

ZrO_2-La_2O_3 (mol %)........	100-0	95-5	85-15	80-20	66-33 $2ZrO_2.La_2O_3$
$\sigma_{1350°C}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)...........	0,33.10^{-2}	2,1.10^{-2}	1,4.10^{-2}	1,2.10^{-2}	0,45.10^{-2}
$\sigma_{1500°C}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)...........	0,42.10^{-2}	3,5.10^{-2}	3,3.10^{-2}	2,8.10^{-2}	1,1.10^{-2}

du réseau. En effet, la conductibilité électrique peut s'écrire

$$\sigma = n\mu e = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

n, concentration des défauts;
μ, mobilité des porteurs;
e, charge de l'électron.

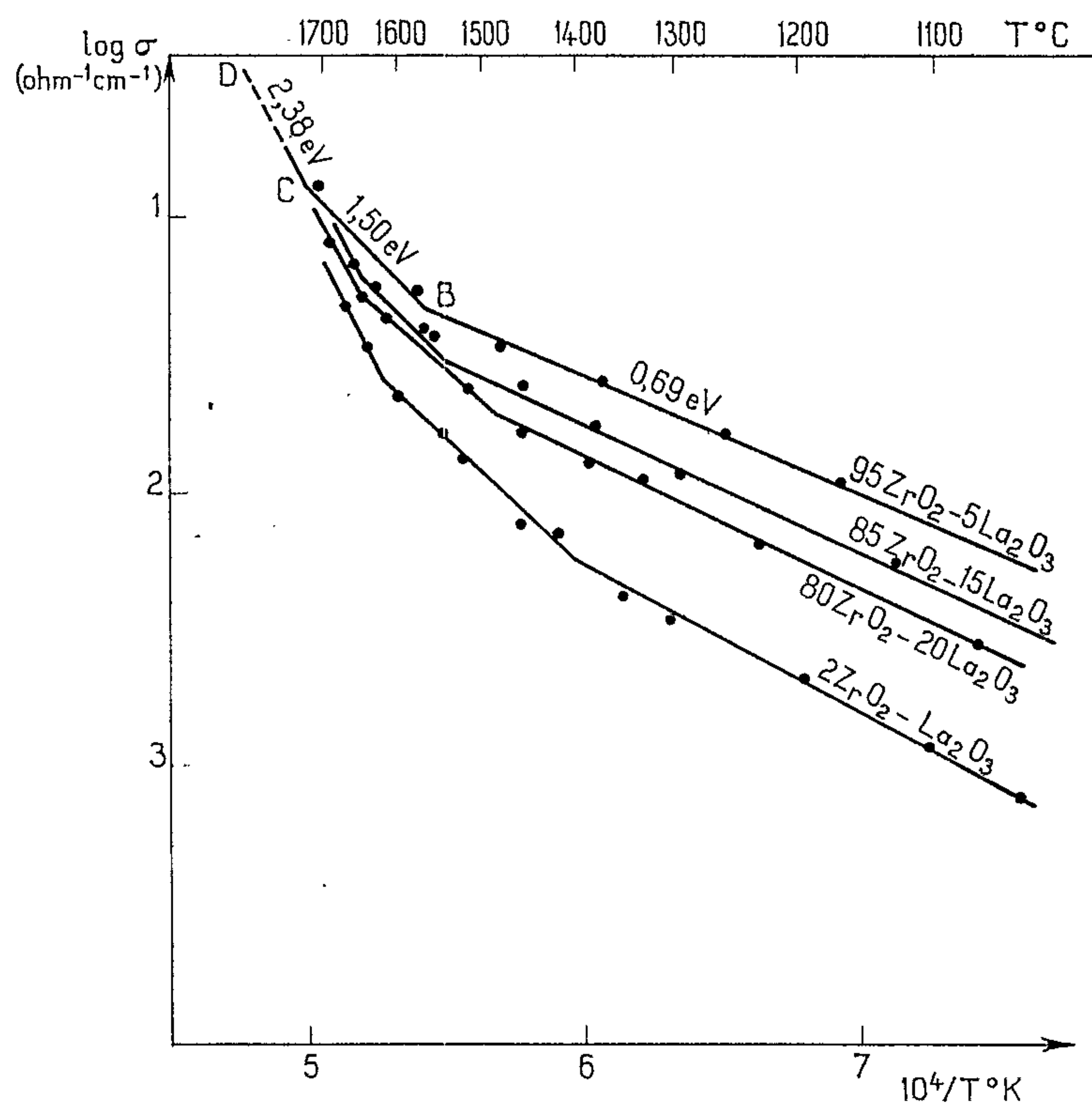


Fig. 1. — Conductibilité électrique de divers mélanges frittés ZrO_2-La_2O_3.

Dans le cas des défauts de Frenkel, on a

$$n = \sqrt{N'N} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

et dans le cas des défauts de Schottky, on a

$$n = N \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right).$$

N est le nombre d'atomes dans le réseau et N' le nombre de positions interstitielles.

Plus il y a d'oxyde de lanthane, plus on est près du composé stœchiométrique, et moins il y a de défauts possibles : donc la conductibilité diminue. Ce fait a déjà été signalé par F. Trombe et M. Foëx ([3]) à 1 000°C.

La température T_0 est

$$T_0 = \frac{2E_2 - E_1}{2k \log C \sqrt{\frac{N}{N'}}},$$

C est une constante qui inclut les mobilités des porteurs.

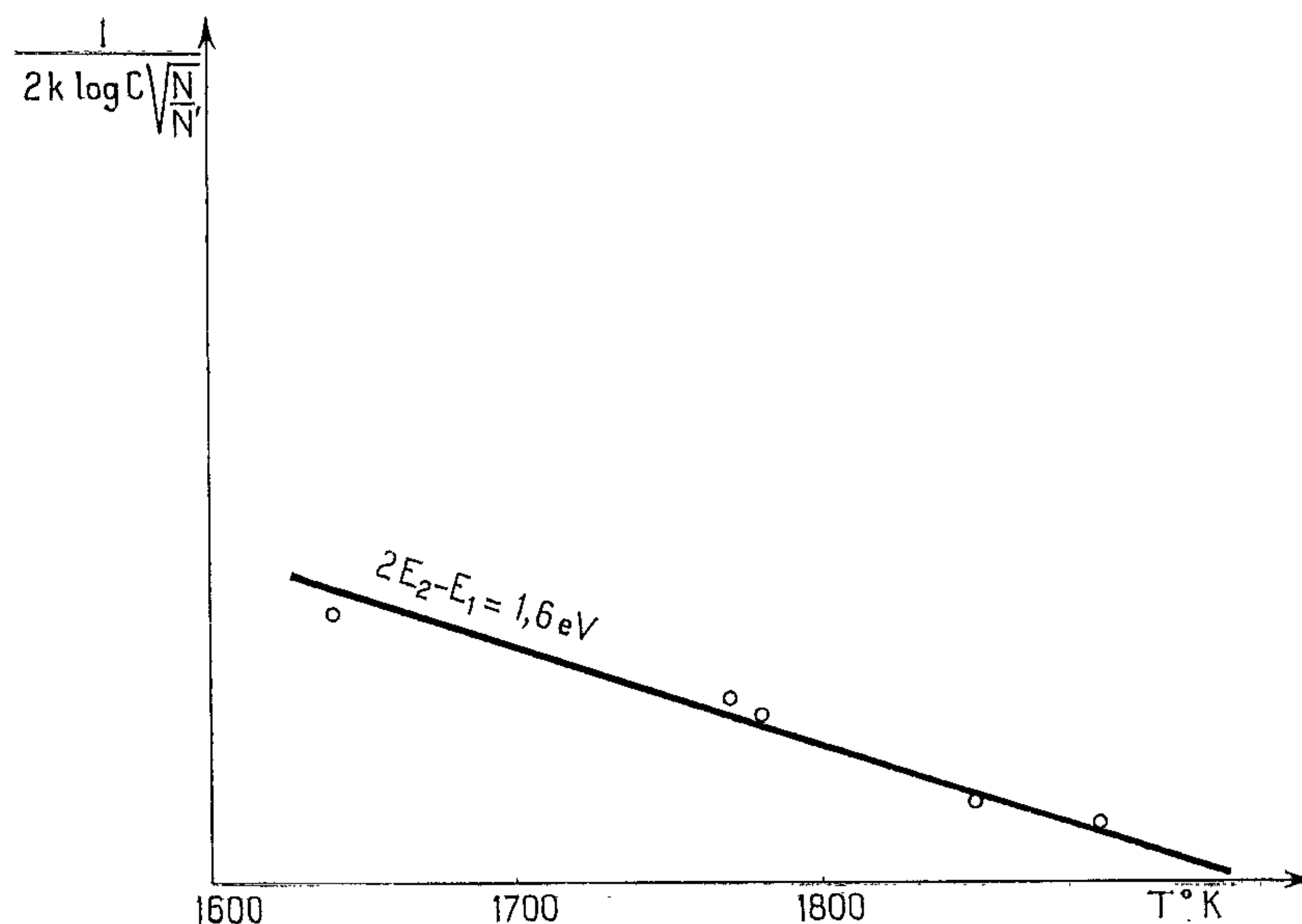


Fig. 2. — Variation de T_0.

Si l'on néglige les variations de la mobilité en fonction de la concentration des porteurs et de la température, on peut considérer le nombre d'atomes N constant pour des frittés ayant même porosité et T_0 est une fonction de N'. Le nombre de positions interstitielles augmente quand le composé s'éloigne de la stœchiométrie et par conséquent T_0 croît.

La courbe de T_0 en fonction $1/2\, h \log C \sqrt{N/N'}$, est une droite (*fig.* 2) dont la pente est $2E_2 - E_1$. L'accord entre le calcul et l'expérience est correct à 5 % près.

Ainsi dans le système zircone-oxyde de lanthane, les modes de conduction sont indépendants de la composition du fritté, tandis que la conductibilité électrique est directement liée aux défauts de structure dus à la composition chimique du fritté.

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) A. M. ANTHONY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1718.

([2]) M. PEREZ Y JORBA, *Thèse*, Paris, 1962.

([3]) F. TROMBE et M. FOËX, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 16, 1951, p. 1.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'effet du passage d'un courant électrique à travers une couche de protoxyde de fer.* Note (*) de MM. **Philippe Desmarescaux** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons pu, en portant à haute température des échantillons de protoxyde de fer maintenus entre deux plaques de fer et traversés par un courant électrique continu, sous atmosphère inerte, montrer que du fer se déposait près de la cathode tandis qu'une oxydation semblait se produire au voisinage de l'anode.

L'influence d'un champ électrique sur la vitesse d'oxydation ayant été mise en évidence par Schein, Le Boucher et Lacombe dans le cas du fer ([1]), puis par Jorgensen dans le cas du silicium ([2]), nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de connaître les modifications provoquées à l'intérieur du protoxyde de fer par le passage de densités de courant importantes.

Pour cela, des échantillons de fer ont été préalablement oxydés en présence d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau dans des proportions bien définies ([3]) de façon à donner lieu à la formation d'une couche de protoxyde d'épaisseur 1 mm environ.

Ces échantillons abrasés sur leurs bords et serrés entre deux plaques de fer (*fig.* 1 *a*) sont alors portés à des températures de 850 à 1000°C tout en étant traversés par un courant électrique continu. Ces expériences de durée variable (de 3 à 12 h) ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant des densités de courant de 15 à 50 A/cm^2.

Une coupe transversale des échantillons ainsi traités (*fig.* 1 *b*) nous a permis de mettre en évidence un dépôt de fer le long des deux interfaces AB, A′B′, l'épaisseur de ce dépôt étant proportionnelle à la durée de l'expérience et à la densité de courant qui traverse l'échantillon. Nous avons pu, d'autre part, en repérant les épaisseurs des couches de fer extrêmes, montrer qu'une oxydation semblait se produire le long des interfaces CD et C′D′.

Ces constatations nous ont conduits à envisager une analogie entre nos expériences et une électrolyse qui se produirait dans l'état solide, notre échantillon se décomposant en deux cellules d'électrolyse disposées en série, l'une intéressant la couche de protoxyde ABCD, l'autre la couche A′B′C′D′. Le fer se dépose donc bien aux deux cathodes AB et A′B′ tandis que l'oxygène qui se déposerait aux anodes CD et C′D′ permettrait une oxydation de celles-ci.

Nous pouvons remarquer soit sur la figure 1 *b*, soit de façon plus détaillée sur les figures 2 *a* et 2 *b*, que le front de dépôt du fer le long de AB est

beaucoup plus régulier que celui le long de A′B′. Cette constatation s'explique par le fait qu'il correspond à A′B′ comme à CD une zone initialement poreuse résultant de l'interface habituel d'oxydation : les îlots de fer visibles sur la figure 2 *b* proviendraient donc du remplissage progressif de ces pores.

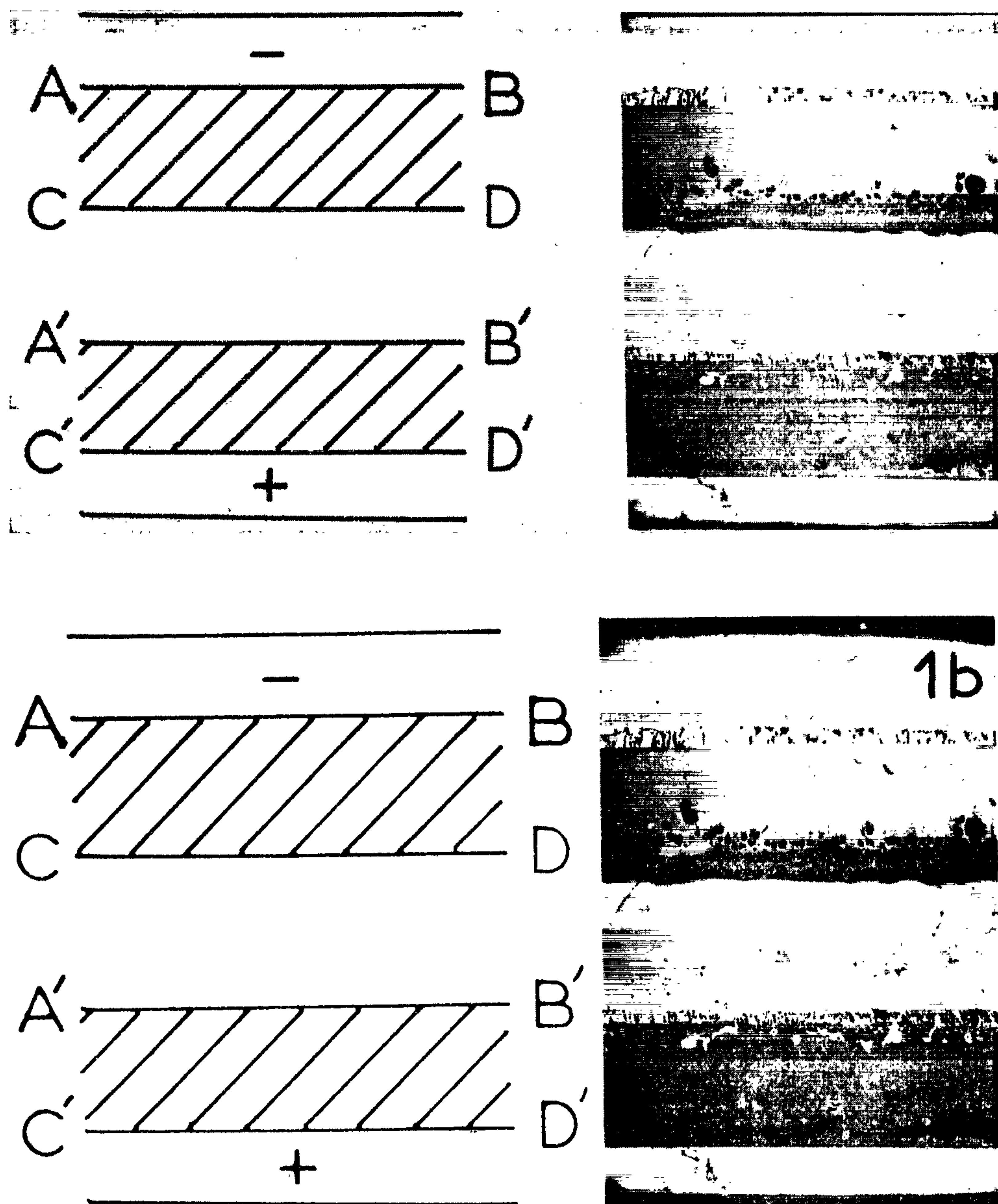


Fig. 1

(*a*) Disposition de l'échantillon avant le passage du courant : les zones hachurées correspondent à l'oxyde.

(*b*) Échantillon après le passage du courant.

La fissure le long de CD s'est produite bien après l'expérience (G × 20.)

Enfin, dans le cas d'une expérience de longue durée réalisée avec une densité de courant de 50 A/cm², nous avons pu observer (*fig.* 3) qu'un dépôt de fer s'effectuait le long des joints de grains de l'oxyde. Il nous semble donc que les joints de grains ne sont un chemin de facile diffusion

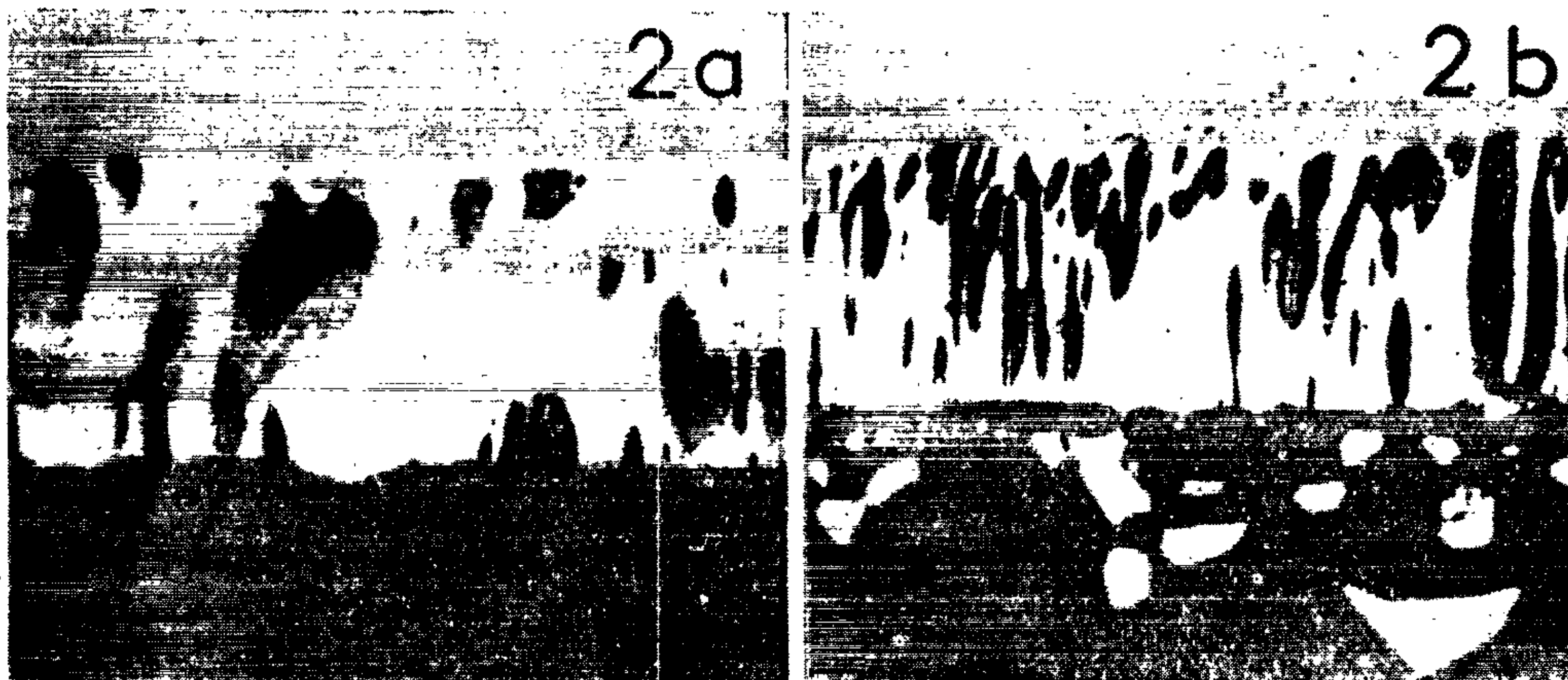


Fig. 2. — Front de dépôt du fer le long de l'interface AB (*a*) et A′B′ (*b*). La porosité à l'intérieur de ces dépôts est due à la différence de volume entre l'oxyde et le métal. (G × 400.)

pour les ions fer que si ces derniers sont soumis à un champ électrique; en effet, la diffusion intergranulaire du fer n'a jamais pu être mise en évidence dans le protoxyde de fer, même pour des températures très basses ([3]).



Fig. 3. — Interface A′B′ montrant la présence d'un cheminement du fer le long des joints de grains de l'oxyde. (G × 100.)

Ainsi donc, nous avons montré qu'un effet analogue à une électrolyse se produisait dans l'état solide lorsqu'un échantillon de protoxyde de fer était traversé par un courant électrique continu. Nous nous proposons de poursuivre l'étude qualitative de cette « électrolyse » en utilisant des

traceurs radioactifs et d'en aborder l'étude quantitative en établissant les lois la régissant. En outre, l'étude ultérieure de l'oxydation sous courant électrique pourrait fournir un nouveau moyen de recherche des mécanismes présidant à la formation de la couche d'oxyde.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) F. SCHEIN, B. LE BOUCHER et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4157.
(2) P. J. JORGENSEN, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 874.
(3) P. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, *VIe Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1962.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de faibles additions d'argent sur la recristallisation de l'aluminium de « zone fondue »*. Note (*) de Mlle **Colette Frois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des publications précédentes [(1), (2)], nous avions comparé l'influence spécifique du cuivre et du magnésium sur la recristallisation de l'aluminium très pur. Nous nous sommes proposé de compléter les résultats obtenus par l'étude d'alliages à faibles teneurs en argent, élément dont le rayon atomique est voisin de celui de l'aluminium. Ces alliages ont été préparés à partir d'argent de titre 99,99 % et d'aluminium purifié par « zone fondue », dont la teneur en impuretés est voisine de 5.10^{-6}. La concentration atomique en argent des différents alliages, contrôlée par des dosages après irradiation dans un flux de neutrons thermiques, varie entre 15 et 135.10^{-6}.

L'étude de la recristallisation est effectuée sur des échantillons laminés dans l'azote liquide à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0 = 97$ % puis recuits pendant des temps croissants à des températures fixes

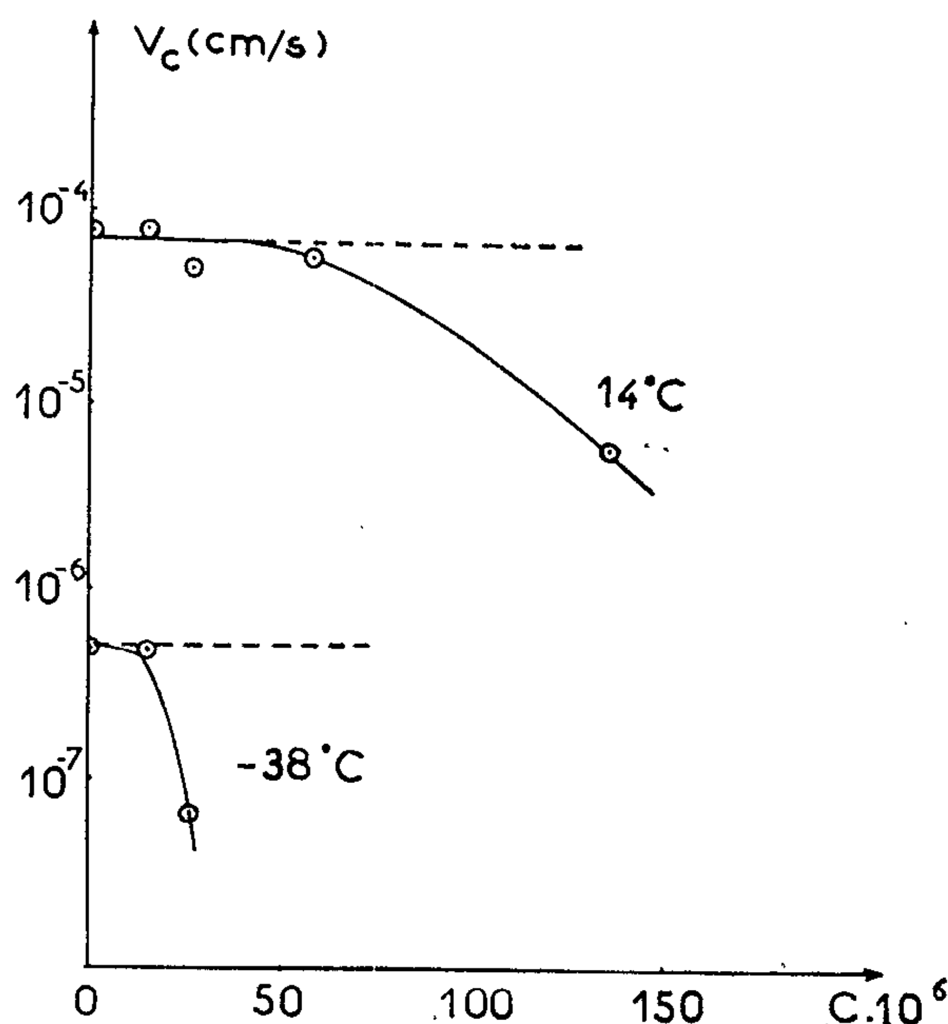


Fig. 1. — Variation de la vitesse de croissance des cristaux en fonction de la concentration atomique en argent dans l'aluminium.

comprises entre — 38 et 34,5°C. La germination et la croissance des cristaux dans la matrice de métal écroui sont suivies par micrographie optique après polissage électrolytique et oxydation anodique des échantillons à basse température (3).

Les courbes de la figure 1 montrent qu'à 14°C, pour des teneurs inférieures à 60.10^{-6}, on trouve une vitesse de croissance des cristaux sensi-

blement constante et du même ordre de grandeur que celle obtenue dans l'aluminium très pur ($v = 8.10^{-5} \pm 2.10^{-5}$ cm/s); au-dessus de cette concentration C_0, la vitesse diminue pour des teneurs croissantes en argent.

Après un recuit à — 38°C, on constate que la concentration critique C_0 se trouve abaissée à 15.10^{-6} et, dans les alliages de teneurs supérieures à 27.10^{-6}, la vitesse de croissance devient trop faible pour être mesurée. D'après nos résultats, nous avons déterminé dans l'intervalle des tem-

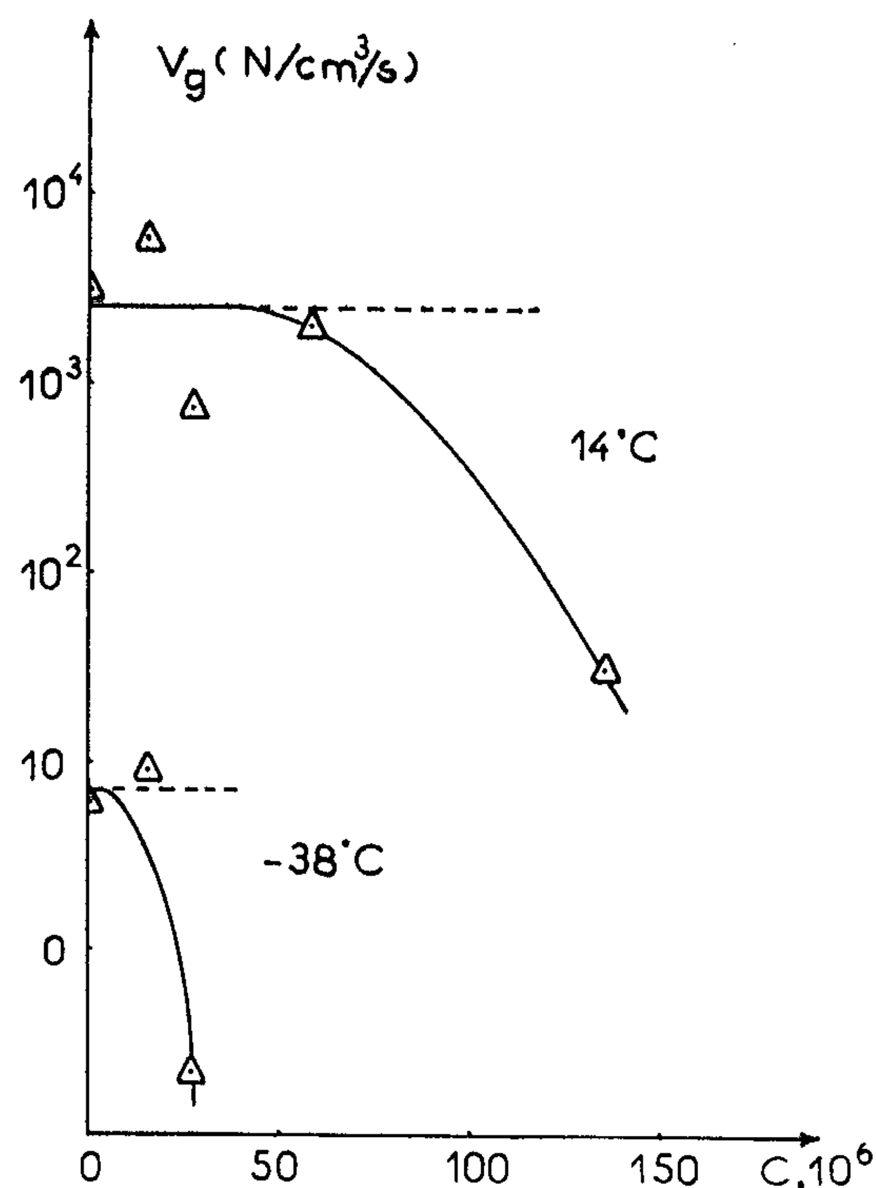


Fig. 2. — Variation de la vitesse de germination avec la concentration atomique en argent dans l'aluminium.

pératures étudié (— 38 à 34,5°C) les valeurs de l'énergie d'activation de la croissance (*fig.* 3). Lorsque la teneur en argent est inférieure à 15.10^{-6}, cette énergie est la même que celle obtenue dans l'aluminium très pur; au-dessus de cette concentration elle croît avec la teneur en soluté.

La vitesse de germination, déduite du nombre de germes apparus dans des échantillons recuits pendant des temps croissants à température

TABLEAU I.

Concentration atomique en argent exprimée en parties par million..	$<$0,025 (*)	15	26,5	59	135
Énergie d'activation pour la germination des cristaux en calories par atome-gramme............	18 000 ± 1 000	16 550 ± 1 200	21 000 ± 1 500	23 700 ± 1 500	27 300 ± 1 600

(*) Aluminium de « zone fondue ».

fixe, suit une évolution semblable à celle de la vitesse de croissance, lorsque la teneur en soluté augmente (*fig.* 2). On observe une diminution de la vitesse au-dessus des mêmes concentrations critiques et les valeurs de l'énergie d'activation rassemblées dans le tableau I augmentent pour des teneurs croissantes en argent et supérieures à 15.10^{-6}.

Par comparaison avec les résultats précédemment obtenus par addition des éléments cuivre et magnésium, il ressort que le phénomène de recristallisation peut évoluer différemment suivant la nature du soluté. En particulier, il est possible de mettre en évidence les différents types d'action des impuretés d'après les variations de l'énergie d'activation de

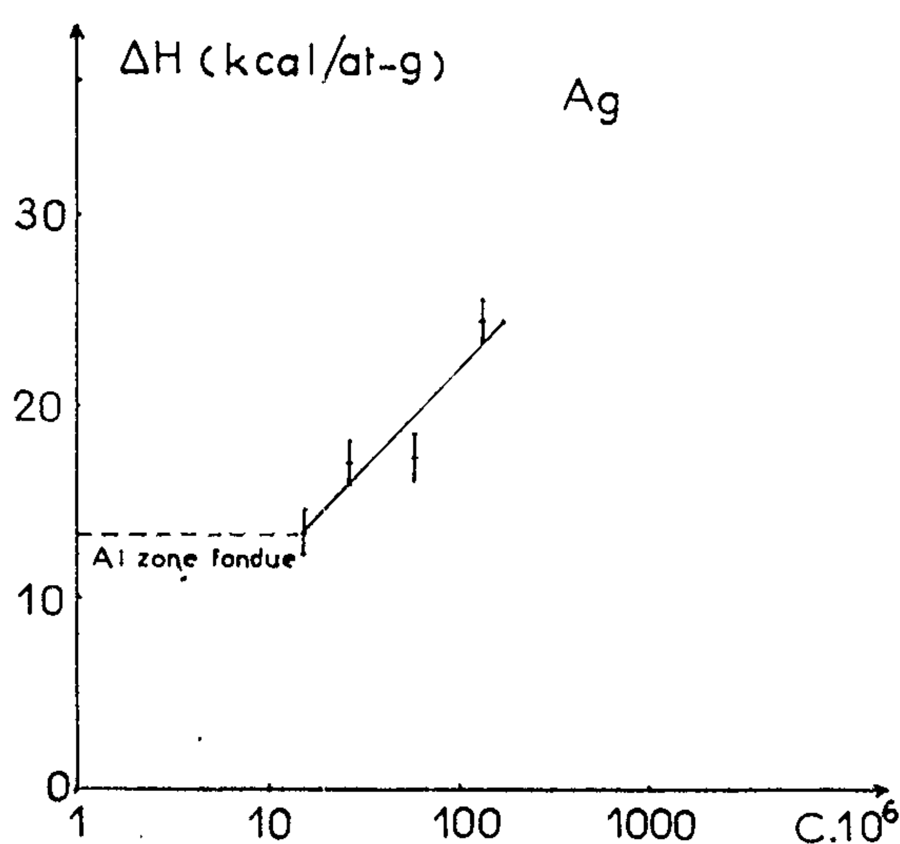


Fig. 3. — Variation des valeurs de l'énergie d'activation de croissance des cristaux avec la concentration atomique en argent.

la croissance en fonction de la teneur en élément d'addition. Quelle que soit la nature du soluté, on obtient pour des teneurs inférieures à une concentration critique C_0 une énergie d'activation faible égale à 13 100 ± 400 cal/at-g. Au-dessus de C_0 pour des teneurs croissantes en soluté, on observe :

— soit une augmentation progressive de l'énergie d'activation depuis 13 100 cal/at-g (cas de l'argent, *fig.* 3); ces alliages recristallisent encore à la température ambiante;

— soit une discontinuité de la courbe. Dans ce cas [additions de magnésium (*fig.* 4) ou de cuivre], il se produit une augmentation brutale de l'énergie d'activation qui correspond également à une discontinuité de la vitesse de croissance des cristaux. Celle-ci devient trop lente pour être mesurée à la température ambiante.

En ce qui concerne la germination, le comportement diffère également suivant la nature de l'élément étranger. Dans les alliages d'argent la vitesse de germination et la vitesse de croissance suivent des évolutions semblables et diminuent au-dessus des mêmes concentrations critiques C_0. Dans les

alliages contenant du cuivre et du magnésium, on observe une diminution du nombre de germes sans variation de la vitesse de croissance lorsqu'on atteint la concentration critique C_0. Cette évolution rapide de la vitesse de germination correspond à l'apparition d'un nombre restreint de grands cristaux ayant des orientations préférentielles et dont la croissance n'a pas été retardée par la présence des impuretés.

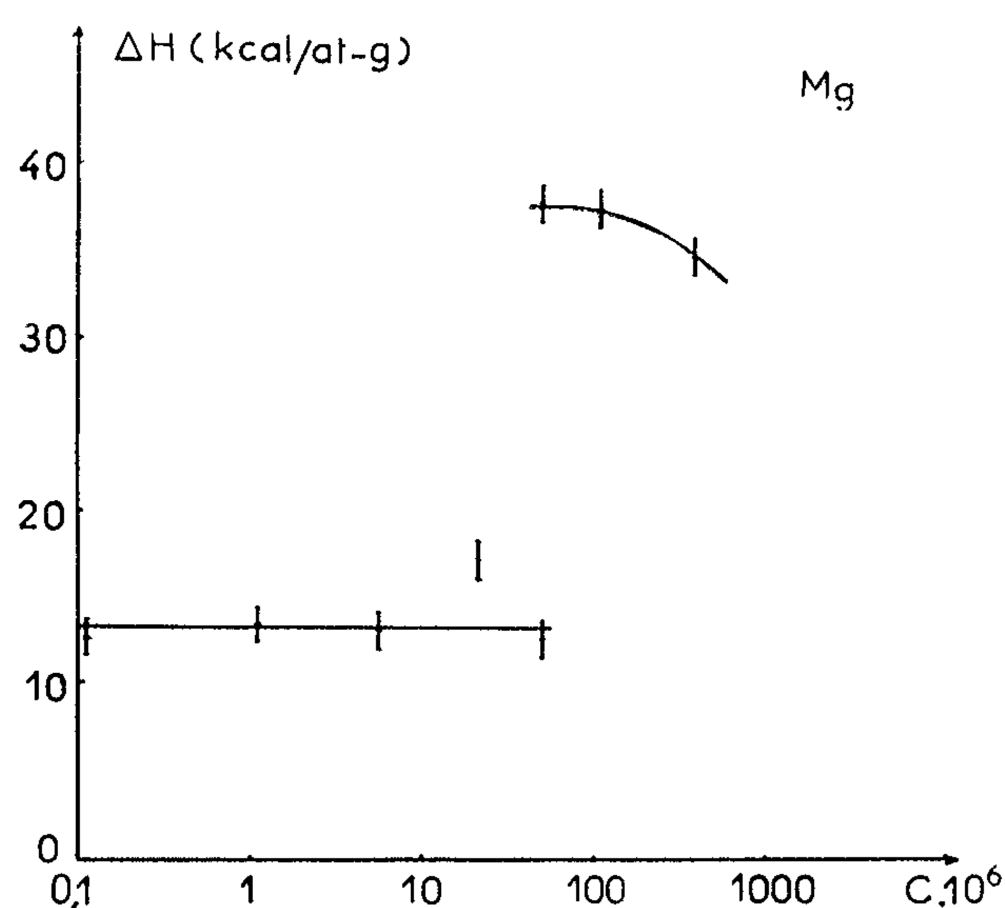


Fig. 4. — Variation des valeurs de l'énergie d'activation de croissance des cristaux avec la concentration atomique en magnésium.

En conclusion, nous avons montré que, suivant la nature de l'élément d'addition, l'influence sur la recristallisation de l'aluminium de très haute pureté se caractérise par deux types de transition entre le domaine de faibles concentrations (croissance indépendante de la présence d'additions) et celui des fortes concentrations (croissance retardée par les éléments étrangers). Cette transition peut être discontinue (cas du cuivre et du magnésium) ou continue (cas de l'argent). La théorie de Lücke et Detert (4) sur la migration d'un interface de recristallisation en présence d'impuretés permet qualitativement de prévoir ces deux types de transition. Cependant il n'est pas possible par cette théorie d'interpréter quantitativement nos résultats.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2344.
(2) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2532.
(3) Ph. Albert et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 681.
(4) K. Lücke et K. Detert, *Acta Mét.*, 5, 1957, p. 628.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de la polygonisation et de la recristallisation de fils d'aluminium par la méthode de l'essai de traction interrompue.* Note (*) de Mme **Michèle Darrou-Collignon** et M. **René Faivre**, transmise par M. Georges Chaudron.

Au cours d'expériences de traction interrompue puis reprise après recuit à différentes températures, les auteurs ont étudié l'influence du taux d'écrouissage juste avant recuit, de la température et de la durée du recuit sur les propriétés mécaniques de fils d'aluminium. Ils ont pu mettre en évidence et distinguer facilement les phénomènes de polygonisation et de recristallisation.

Les échantillons sont des fils de 0,8 mm de diamètre préparés au laboratoire à partir d'aluminium à 99,9928 % renfermant 52.10^{-6} (parties par million) de cuivre, 15.10^{-6} de fer et 5.10^{-6} de silicium. Le lingot de métal est découpé sous la forme de baguettes de section carrée de 4,5 mm de côté. La section de ces baguettes est réduite de $4{,}5 \times 4{,}5\ mm^2$ à $2{,}3 \times 2{,}3\ mm^2$ par passage dans un laminoir à gorges. L'échantillon est présenté toujours dans le même sens et engagé deux fois de suite dans la même gorge dans des positions qui se déduisent l'une de l'autre par rotation de 90° autour de son axe moyen. Un recuit de 16 h à 300°C est effectué en fin de laminage.

L'ébauche laminée est soumise à un tréfilage à passes de même sens dans des filières en carbure de tungstène s'échelonnant de 0,1 en 0,1 mm depuis 2,3 jusqu'à 0,8 mm. Le tréfilage est suivi d'un recuit de 24 h à 300°C.

Le fil ainsi préparé est plastique et donne, à l'essai de traction à la micromachine de Chévenard, des allongements à la rupture de l'ordre de 35 % parfaitement reproductibles.

L'essai de traction interrompue est conduit dans les conditions déjà décrites par D. Mayer et R. Faivre (1). Nous appelons L la limite élastique juste avant recuit et F la limite élastique juste après recuit. Nous utilisons pour L et F la définition de la limite élastique conventionnelle à 0,2 % près. On peut caractériser l'influence du recuit sur les propriétés mécaniques du fil par la valeur du rapport L/F.

Les courbes de la figure 1 représentent les variations de ce rapport en fonction du taux d'écrouissage juste avant recuit pour des recuits de 20 mn effectués à différentes températures comprises entre 80 et 600°C.

On voit qu'aux températures inférieures à 300°C, le rapport L/F décroît très rapidement puis tend vers une limite qui dépend de la température. A 300°C, cette limite est de l'ordre de 0,70. L'examen micrographique met en évidence un affinage du grain par morcellement des plus gros grains : il se produit une polygonisation.

Aux températures nettement supérieures à 400°C, le rapport L/F tend vers une limite de l'ordre de 0,25, pratiquement indépendante de la température et beaucoup plus faible que la limite de 0,70 atteinte à 300°C. L'examen micrographique révèle un grossissement considérable du grain caractéristique de la recristallisation.

Aux températures intermédiaires on observe, selon le degré d'écrouissage, l'un ou l'autre de ces deux processus. C'est ainsi qu'à 350°C, pour des taux d'écrouissage compris entre 1,5 et 12 %, on obtient une polygonisation caractérisée par un palier situé à 0,60 environ et, pour des taux d'écrouissage

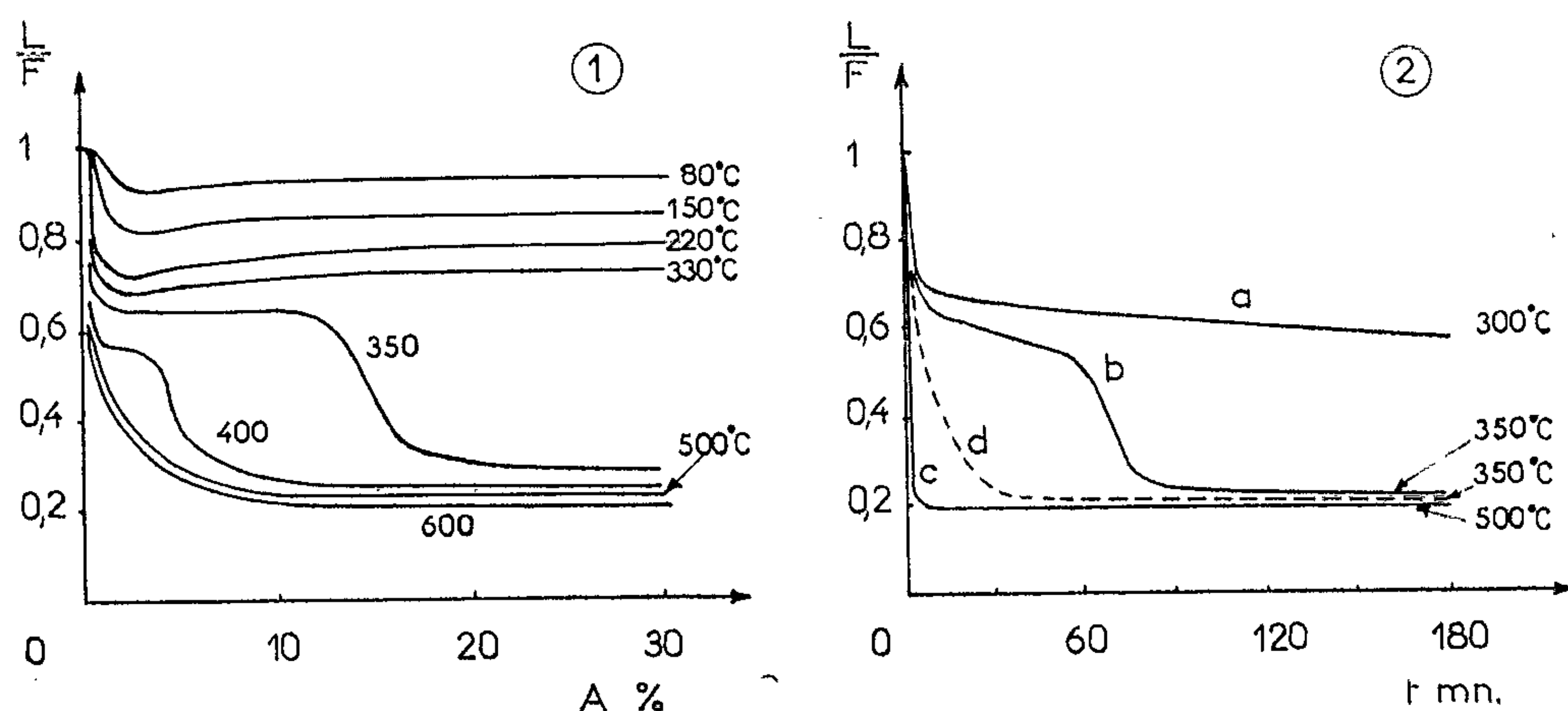


Fig. 1. — Courbes de variations du rapport L/F de la limite élastique L avant recuit à la limite élastique F après recuit en fonction du taux d'écrouissage avant recuit pour des recuits, d'une durée de 20 mn, aux températures de 80, 150, 220, 300, 350, 400, 500 et 600°C.

Fig. 2. — Variations du rapport L/F avec la durée de recuit aux températures de 300, 350 et 500°C.

a, *b*, *c* pour un taux d'écrouissage avant recuit de 10 %;
d pour un taux d'écrouissage avant recuit de 20 %.

supérieurs à 20 %, une recristallisation correspondant à un palier d'ordonnée 0,30. On observe des faits analogues lorsqu'on permute les rôles des facteurs temps et taux d'écrouissage avant recuit. C'est ainsi que la figure 2 présente les courbes *a*, *b*, *c* de variations du rapport L/F en fonction du temps pour un taux d'écrouissage avant recuit de 10 % et pour différentes températures. A la température de 350°C, on observe, selon la durée du revenu, soit la polygonisation, soit la recristallisation. Les deux phénomènes se succèdent dans le temps. La courbe *d* montre que, pour un taux d'écrouissage avant recuit de 20 %, le stade intermédiaire de la polygonisation est pratiquement supprimé et qu'on atteint très rapidement celui de la recristallisation.

Il résulte de nos expériences et en particulier des résultats rassemblés sur les figures 1 et 2, qu'aux températures inférieures à 300°C, c'est-à-dire

dans le domaine de la polygonisation, le facteur le plus important est la température. Aux températures supérieures à 400°C, c'est-à-dire dans le domaine de la recristallisation, le facteur le plus important est le taux d'écrouissage avant recuit. Aux températures comprises entre 300 et 500°C, la durée du revenu et le degré d'écrouissage semblent jouer des rôles complémentaires.

(*) Séance du 5 juin 1963.
(1) D. MAYER et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1601.

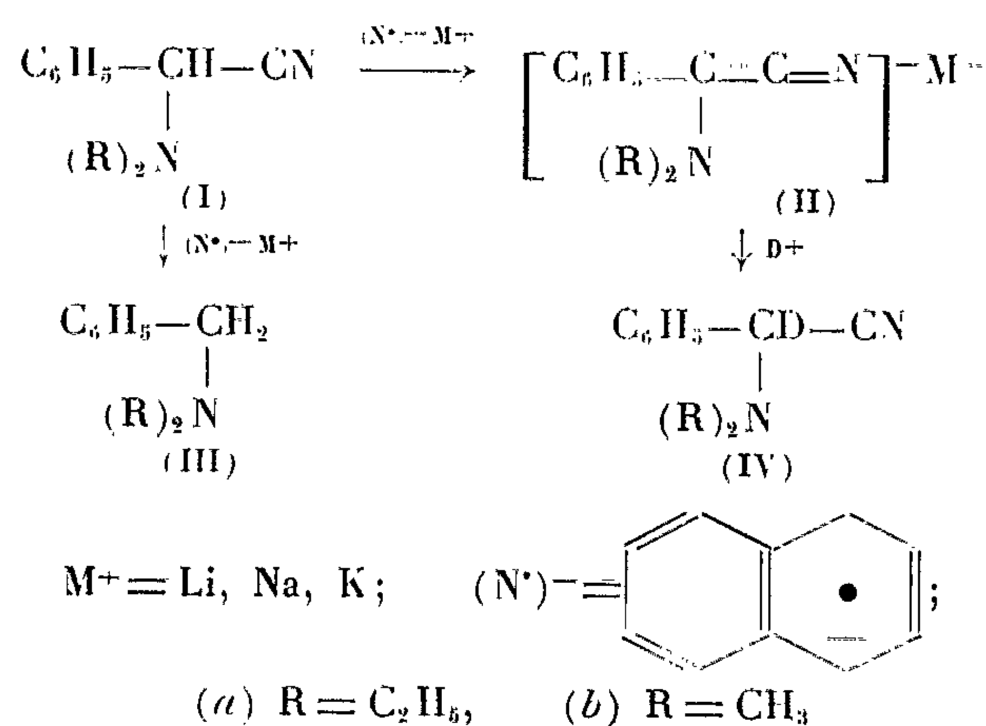
(*Laboratoire de Physique de l'état métallique,*
Faculté des Sciences et *E.N.S.M.I.M., Nancy.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la deutération des α-dialcoylaminophénylacétonitriles.* Note (*) de MM. **Claude Fabre**, **Alain Gaudemer**, **Walter Vetter** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α-aminonitriles (I) peuvent être deuterés exclusivement sur le carbone α par de l'eau lourde à l'aide des métaux naphtalènes (Li, Na, K).

L'étude du mécanisme d'action des réactifs organomagnésiens sur les α-aminonitriles ([1]) nous a amenés à mettre au point la deutération des α-aminonitriles du type (I).

Il est connu que les α-aminonitriles du type (I) conduisent facilement aux dérivés métalliques (II) ([2]). Par deutérolyse de ces derniers, il devrait donc être possible d'obtenir des α-aminonitriles deutérés :



Cependant *a priori*, il n'était pas possible de prévoir la position du deutérium dans la molécule. En effet, la deutérolyse d'un dérivé métallique benzylique ne conduit pas toujours à la deutération sur le carbone α. Russel a signalé ([3]), que selon l'agent deutérant employé, l'α-cuménylpotassium est susceptible de donner non seulement le cumène α-deutéré, mais également le cumène deutéré dans le noyau benzénique. De même, si l'action de l'eau lourde sur le chlorure de benzylmagnésium conduit au toluène α-deutéré ([4]) le benzylmercure conduit par deutérolyse en milieu acide au toluène deutéré dans le noyau aromatique ([5]). De plus, il a été montré récemment ([6]) que la deutération de l'organolithique obtenu à partir de la diméthylbenzylamine (III *b*) par action de butyllithium, conduit exclusivement à la diméthylbenzylamine *ortho* deuterée. La position de la deutération d'un organométallique du type benzylique dépend donc incontestablement de facteurs multiples. La paire d'électrons libres n'étant pas localisée sur le carbone α, mais répartie aussi dans le noyau, d'autres centres d'attaques nucléophiles peuvent de ce fait apparaître.

Dans la présente Note, nous nous sommes donc proposé d'examiner d'une part l'influence du groupement cyano porté par le C_α sur la deutération d'un dérivé benzylique métallique, d'autre part, le rôle de l'agent deutérant.

Plusieurs voies de formation des complexes organométalliques (II), nécessaires aux expériences de deutération sont connues [(1), (2), (7)], mais aucune n'est appropriée pour obtenir l'α-aminonitrile (IV) avec des rendements convenables. Pour notre part, nous avons utilisé des solutions de métaux-naphtalènes dans le tétrahydrofuranne, méthode qui a été déjà employée avec succès pour remplacer par des métaux alcalins les hydrogènes mobiles dans des réactions d'alcoylation [(8), (9)]. Cependant, même par cette méthode, la formation de (II) n'est pas exclusive, elle est accompagnée de quantités plus ou moins importantes de benzylamine (III), provenant de la réduction des α-aminonitriles (I). Nous examinerons ailleurs le mécanisme de cette réduction et le fait intéressant que la benzylamine formée ne contient pas de deutérium.

La deutération est effectuée par différents agents, et nos résultats sont résumés dans le tableau :

Aminonitrile.	Métal.	Agent deutérant.	C_α—D (%).	Composé monodeutéré (%) (**).
(I*a*)	Li	D_2O	91 (*)	90,5
	Na	D_2O	91 (*)	91,5
	Na	$DCl + D_2SO_4 + D_2O$	73 (*)	71,5
	K	D_2O	78 (*)	78,5
	K	DCl anh.	83 (*)	82,0
(I*b*)	K	DCl anh.	46 (*), 45,6 (**)	45,6

(*) Déterminé par Résonance magnétique nucléaire.

(**) Déterminé par spectrographie de masse.

On voit, que dans chaque cas examiné, la totalité du deutérium se retrouve sur le carbone α, même lorsque l'agent deutérant est le DCl anhydre, réactif qui dans le cas d'une solution éthérée du cumény1-potassium conduit à une deutération importante du noyau.

La localisation de la totalité du deutérium dans les α-aminonitriles deutérés (IV) a été possible par l'emploi simultané de la spectrographie de R. M. N. et de la spectrographie de masse. La spectrographie de R. M. N. permet de déterminer la proportion de l'α-aminonitrile deutéré en C_α par la diminution de la surface du pic de l'hydrogène lié au C_α. Par contre, l'intégration de la surface des pics correspondant aux cinq hydrogènes du noyau benzénique n'est pas suffisamment précise pour déterminer avec certitude si une partie des molécules ne contient pas du deutérium dans le noyau : une erreur de 2 % dans l'intégration de ces pics représente 10 % d'un hydrogène. Pour cette raison nous avons déterminé également la teneur en deutérium par la spectrographie de masse. Pour le composé (I*b*) elle a été déterminée non seulement à partir des pics moléculaires

($m/e = 160$ et 161), mais aussi à partir des pics $m/e = 83$ et 84, correspondant aux fragments $—C_\alpha H(CN)N(CH_3)_2$ et $—C_\alpha D(CN)N(CH_3)_2$. L'accord entre les trois valeurs (dernière ligne du tableau) montre que la totalité du deutérium est portée par le C_α [10]. Le pic moléculaire étant insignifiant dans le cas du composé (I *a*), la teneur en deutérium total a été déterminée à partir des pics $m/e = 173$ et 174, correspondant aux fragments résultant de la perte d'un groupement méthyle par la molécule.

Le fait que les complexes organométalliques du type (II) en solution dasn le T. H. F. ne sont pas deutérés dans le noyau est dû probablement à deux causes : d'une part, la présence du groupement CN attracteur d'électrons diminue la densité électronique et partant la réactivité nucléophile du noyau, d'autre part le T. H. F., en raison de son pouvoir solvatant, est susceptible d'influencer l'issue de la réaction.

Partie expérimentale. — L'α'-aminonitrile est ajouté sous atmosphère d'azote à la solution du métal-naphtalène [[8], [9]] refroidie. A la fin de l'addition la solution change de couleur. On ajoute alors en agitant trois à six fois la quantité théorique d'agent deutérant, l'agitation est poursuivie pendant plusieurs heures. Le rendement en α-aminonitrile deutéré varie entre 35 à 60 %, selon le métal et selon les conditions opératoires. L'optimum est obtenu en effectuant la réaction entre — 5 et — 10° et en utilisant des quantités équimoléculaires de sodium ou de potassium, de naphtalène et d'α-aminonitrile. Les agents deutérants sont préparés à partir de D_2O. La solution de D_2SO_4 + DCl aqueux par action de chlorure de sulfuryle; le DCl anhydre par action d'un excès de chlorure de benzoyle [11].

(*) Séance du 20 mai 1963.

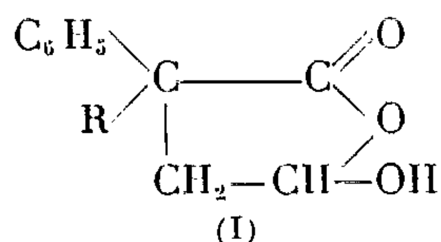
[1] G. CHAUVIÈRE, B. TCHOUBAR et Z. WELVART, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
[2] H. M. TAYLOR et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1960.
[3] G. A. RUSSEL, *J. Amer, Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2017.
[4] A. I. BRODSKY, L. L. TCHERVYATZOVA et G. P. MIKLOUHIN, *Dokl. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 76, 1951, p. 843.
[5] Communication orale de M. RHEUTOV, *Colloque sur les réactifs organométalliques*, Paris, 1962; *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
[6] F. N. JONES, M. F. ZINN et C. R. HAUSER, *J. org. Chem.*, 28, 1963, p. 663.
[7] J. F. MORRIS et C. R. HAUSER, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 465.
[8] H. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1988.
[9] L. HORNER et H. GÜSTEN, *Ann. Chem.*, 652, 1962, p. 99.
[10] Ceci confirme, qu'il n'existe pas d'effet isotopique secondaire significatif dans cette fragmentation (F. H. FIELD et J. L. FRANKLIN, *Electron impact phenomena*, Académic Press, New York, 1957, p. 213).
[11] H. C. BROWN et C. G. ROOT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 223.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides-aldéhydes glutariques α, α-disubstitués, et leurs dérivés.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Guy Poulain**, présentée par M. Marcel Delépine.

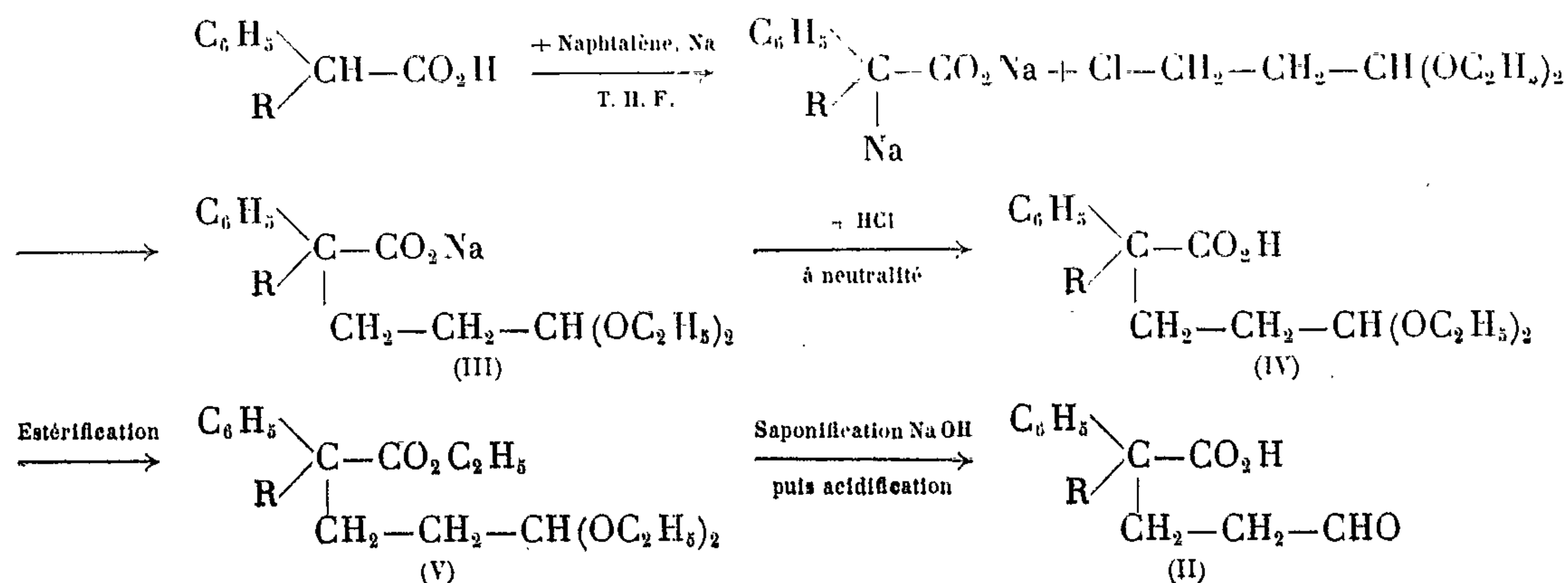
La condensation de l'acétal diéthylique du β-chloropropanal sur les dérivés sodés des acides phénylacétique ou phénylacétiques α-substitués conduit aux acides-acétals correspondants, qu'il est nécessaire de transformer en leurs esters-acétals afin de les purifier. A partir de ces derniers composés il est possible de passer aux esters-aldéhydes et acides-aldéhydes envisagés, dont les deux fonctions existent sous forme libre.

Poursuivant notre étude sur les acides-aldéhydes disubstitués, il nous a paru particulièrement intéressant d'essayer de réaliser la synthèse des termes de la série glutarique. Dans une Note précédente [1] concernant les acides-aldéhydes succiniques α, α-disubstitués nous avions montré que ces derniers ne présentaient en réalité pas de fonction aldéhyde libre du fait de leur existence sous la forme hydroxylactonique (I)



Compte tenu de ces résultats, on pouvait penser que le passage à la série homologue supérieure, c'est-à-dire à la série glutarique, par suite de l'allongement de la chaîne carbonée, donc du plus grand éloignement spatial des fonctions, permettrait à ces dernières d'exister sous forme libre dans les composés envisagés.

La synthèse de ces acides-aldéhydes glutariques α, α-disubstitués, de formule générale (II) est résumée dans la suite des réactions ci-après :



La sodation des acides phénylacétique ou phénylacétiques α-substitués est effectuée par le naphtalène sodé selon la méthode de Normant et Angelo ([2]), en milieu T. H. F. Le dérivé sodé ainsi obtenu est ensuite condensé sur l'acétal diéthylique du β-chloropropanal, lui-même préparé à partir de l'acroléine.

Après reprise par l'eau et évaporation (sous vide, à basse température) du T. H. F., la solution aqueuse du sel de sodium de l'acétal (III) est additionnée de HCl jusqu'à pH neutre ou faiblement acide. Le produit ainsi précipité contient l'acide acétal (IV) [qui s'hydrolyse d'ailleurs partiellement en acide-aldéhyde (II)], et une forte quantité de l'acide acétique substitué de départ; en effet, le rendement de la condensation ne dépasse guère 30 %. La difficulté réside donc dans la séparation des deux acides constituant le mélange. La distillation directe du mélange en question s'étant révélée inapplicable, il a été nécessaire d'estérifier en bloc les produits obtenus, afin que celle-ci devienne possible.

Dans le cas où R = H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, le produit obtenu après la condensation est traité pendant 96 h à température ambiante par un grand excès d'alcool absolu à 5 % d'acide chlorhydrique sec. La distillation permet ensuite de séparer l'ester éthylique de l'acide phényl-alcoyl-acétique de départ, puis l'ester-acétal glutarique (V) attendu.

Dans le cas où R = C_6H_5, la difficulté d'estérification de la fonction acide en α par rapport à la disubstitution [dans le composé glutarique du type (III)], ne permet pas d'employer avantageusement la méthode précédente. Aussi avons-nous réalisé l'estérification en traitant directement le sel de sodium de l'acétal (III) en milieu aqueux par une solution de nitrate d'argent.

Le sel d'argent qui précipite facilement est séché avec précaution à l'abri de la lumière, puis est mis à réagir, en milieu benzénique anhydre, sur l'iodure d'éthyle vers 60° pour donner finalement l'ester-acétal (V).

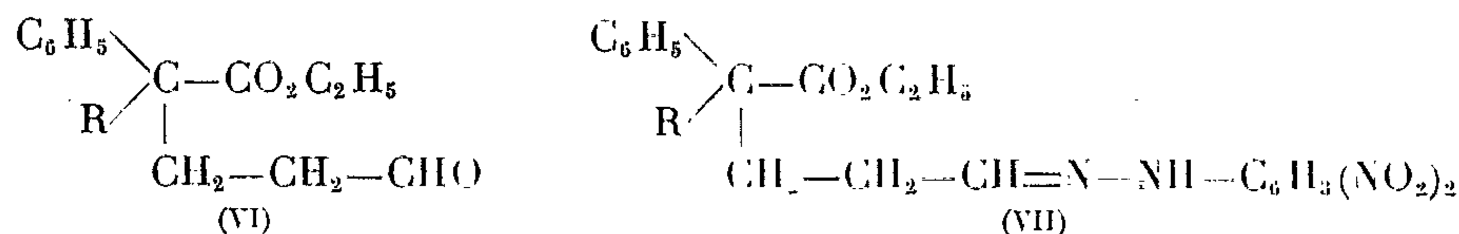
Tous les esters-acétals (V) préparés sont des liquides incolores, plus ou moins visqueux, distillables sans décomposition sous pression réduite. Nous donnons dans le tableau I ci-après, leurs constantes physiques.

TABLEAU I.

Esters-acétals (V).

R.	Formules.	É (°/mm Hg).	n_D.
H	$C_{17}H_{26}O_4$	$118/_{0,4}$	1,4810 à 21°
CH_3	$C_{18}H_{28}O_4$	$129\text{-}131/_1$	1,4850 à 25°
C_2H_5	$C_{19}H_{30}O_4$	$132\text{-}134/_{0,8}$	1,4895 à 22°
n-C_3H_7	$C_{20}H_{32}O_4$	$144\text{-}146/_1$	1,4890 à 24°
C_6H_5	$C_{23}H_{30}O_4$	$192\text{-}194/_2$	1,5259 à 23°

Les esters-acétals (V) ci-dessus peuvent, par hydrolyse ménagée, (par HCl en milieu hydroalcoolique à température ambiante) conduire aux esters-aldéhydes (VI).



Tous ces esters-aldéhydes glutariques sont des liquides incolores distillables sous pression réduite. Ils présentent une fonction aldéhyde à l'état libre ainsi que le montre l'obtention des 2.4-dinitrophénylhydrazones (VII) correspondantes.

Nous donnons au tableau II ci-après les constantes physiques de ces composés (VI) et (VII).

TABLEAU II.

R.	Esters-aldéhydes (VI). Formules.	É (°/mm Hg).	2.4-dinitrophénylhydrazones (VII). Formules.	F (°C).
H	$C_{13}H_{16}O_3$	136-138/$_{3,5}$	$C_{19}H_{20}N_4O_6$	120
CH_3	$C_{14}H_{18}O_3$	124-126/$_{1,5}$	$C_{20}H_{22}N_4O_6$	95-96
C_2H_5	$C_{15}H_{20}O_3$	142-144/$_2$	$C_{21}H_{24}N_4O_6$	121-122
n-C_3H_7	$C_{16}H_{22}O_3$	128-130/$_1$	$C_{22}H_{26}N_4O_6$	136-138
C_6H_5	$C_{19}H_{20}O_3$	180-182/$_2$	$C_{25}H_{24}N_4O_6$	174-176

Le passage aux acides-aldéhydes correspondants s'effectue par saponification de l'ester-acétal (V). Cette réaction, très aisée pour R = H, est beaucoup plus difficile pour les autres termes et notamment pour R = C_6H_5.

L'acide-acétal obtenu s'hydrolyse facilement dans le milieu aqueux acide, où il a été précipité. Les acides-aldéhydes (II) ainsi préparés, sont malgré nos efforts, restés à l'état d'huiles, sauf pour le terme où R = C_6H_5, qui a cristallisé assez rapidement. La distillation des termes liquides s'est montrée extrêmement délicate, étant donnée la décomposition de ceux-ci à haute température (ceci surtout pour les termes phényl-alcoylés). Les produits obtenus sont des liquides très visqueux, voire même vitreux à basse température. Tous les acides-aldéhydes glutariques (II) isolés (mentionnés au tableau III ci-après) présentent effectivement les fonctions acide et aldéhyde libres, ce qui les distingue de leurs homologues succiniques et confirme les hypothèses avancées précédemment. Nous donnons au même tableau III les constantes des 2.4-dinitrophénylhydrazones (VII) correspondantes.

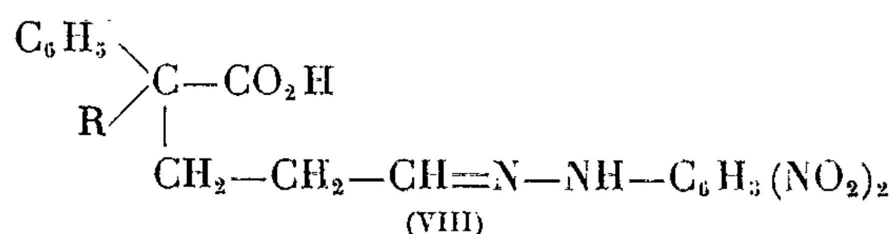


TABLEAU III.

	Acides-aldéhydes (II).			2.4-dinitrophénylhydrazones (VIII).	
R.	Formules.	É (°/mm Hg).	F (°C).	Formules.	F (°C).
H..........	$C_{11}H_{12}O_3$	$158\text{-}160/_1$	–	$C_{17}H_{16}N_4O_6$	194
CH_3........	$C_{12}H_{14}O_3$	$168\text{-}172/_{0,8}$	–	$C_{18}H_{18}N_4O_6$	198-200
C_2H_5.......	$C_{13}H_{16}O_3$	$176\text{-}179/_{1,2}$	–	$C_{19}H_{20}N_4O_6$	168-170
$n\text{-}C_3H_7$.....	$C_{14}H_{18}O_3$	$184\text{-}188/_1$	–	$C_{20}H_{22}N_4O_6$	174-176
C_6H_5.......	$C_{17}H_{16}O_3$	–	126-128	$C_{23}H_{20}N_4O_6$	226-227

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702.

(2) NORMANT et ANGELO, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 810.

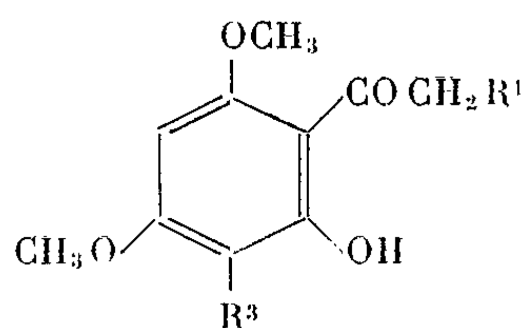
(*Laboratoire de Chimie I de la Faculté des Sciences et de l'E.N.S.C.R. de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des perbromures de pyridinium et de triméthylphénylammonium sur quelques hydroxy-2′ chalcones.* Note (*) de MM. **Jean Chopin** et **Roger Durand**, présentée par M. Marcel Delépine.

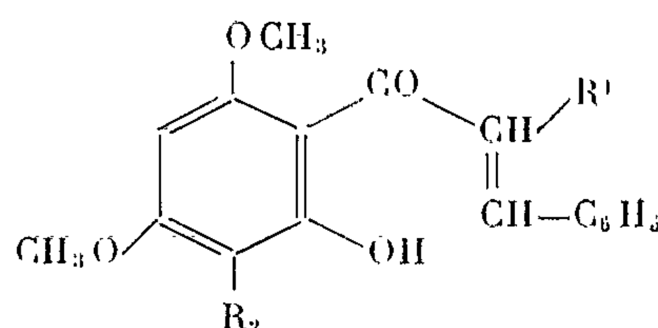
Tandis que l'action en milieu acétique d'une molécule de perbromure de pyridinium ou de triméthylphénylammonium sur l'hydroxy-2′ diméthoxy-4′.6′ chalcone conduit uniquement à une bromuration nucléaire en 3′, ces mêmes réactifs donnent avec l'α-méthoxychalcone correspondante la bromo-7 triméthoxy-2.4.6 benzyl-2 coumararone-3 résultant d'une bromuration nucléaire suivie de cyclisation sous l'influence de l'acide bromhydrique libéré.

L'intérêt soulevé par la découverte récente de quelques hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 naturelles [(1) à (4)] nous amène à publier le résultat de quelques expériences effectuées voici quelques années et non poursuivies.

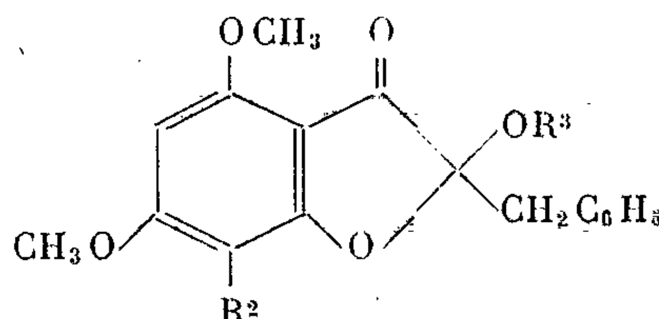
Alors que l'action du brome sur les hydroxy-2′ chalcones a fait l'objet de nombreux travaux, puisqu'elle permet d'accéder aux flavones ou aux aurones [(5), (6)], elle ne semble pas avoir été étudiée dans le cas des α-méthoxychalcones correspondantes. D'autre part, les perbromures de pyridinium ou de triméthylphénylammonium n'ayant pas encore été utilisés pour la bromuration des chalcones, nous avons étudié l'action de ces réactifs sur l'hydroxy-2′ diméthoxy-4′.6′ chalcone (III) et sur l'α-méthoxychalcone correspondante (V).



(I) $R^1 = H$, $R^2 = Br$
(II) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = Br$



(III) $R^1 = R^2 = H$
(IV) $R^1 = H$, $R^2 = Br$
(V) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = H$
(VI) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = Br$



(VII) $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$
(VIII) $R^2 = Br$, $R^3 = CH_3$
(IX) $R^2 = H$, $R^3 = OH$
(X) $R^2 = Br$, $R^3 = OH$

Dans le premier cas, l'addition d'une quantité équimoléculaire de l'un ou l'autre des perbromures à une solution de la chalcone dans l'acide acétique pur du commerce à la température ordinaire donne, avec un rendement presque quantitatif, des cristaux jaune orangé F 183-185° (*n*-butanol), dont le spectre ultraviolet (λ_{max} 340 mμ) et la microanalyse ($C_{17}H_{15}O_4Br$, calculé %,

C 56,19; H 4,12; trouvé %, C 56,28; H 4,08) correspondent à une monobromochalcone.

Nous avons montré qu'il s'agit de l'*hydroxy*-2' *diméthoxy*-4'.6' *bromo*-3' *chalcone* (IV) par comparaison avec le produit obtenu en condensant la bromo-3 diméthyl-4.6 phloracétophénone (I) avec le benzaldéhyde ([7]). Les deux substances se sont avérées identiques.

La réactivité du noyau phloroglucique à la substitution est donc suffisamment supérieure à celle de la double liaison à l'addition pour permettre l'obtention du produit de bromuration nucléaire exclusivement.

Dans le cas de l'hydroxy-2' triméthoxy-α.4'.6' chalcone (V), le traitement par une molécule de perbromure conduit dans les mêmes conditions et presque quantitativement à des cristaux incolores F 173-175° (benzène). La microanalyse correspond à une monobromuration par substitution ($C_{18}H_{17}O_5Br$, calculé %, C 54,96; H 4,35; trouvé %, C 55,16; H 4,40), mais le spectre ultraviolet (λ_{max}^{alcool} 298 mμ) est très différent de la chalcone de départ. L'inertie de l'atome de brome indique une substitution nucléaire et l'absence de réaction au perchlorure de fer une cyclisation au niveau de l'hydroxyle phénolique, mais la réaction négative avec le magnésium en milieu chlorhydrique exclut la formation d'un hétérocycle hexagonal. Il était donc logique de supposer une structure de *bromo*-7 *triméthoxy*-2.4.6 *benzyl*-2 *coumaranone*-3 (VIII). Nous l'avons établie par la synthèse suivante : par action d'une molécule de brome dans le chloroforme sur l'hydroxy-2 triméthoxy-ω.4.6 acétophénone, nous avons obtenu la *bromo*-3 *hydroxy*-2 *triméthoxy*-ω.4.6 *acétophénone* (II) F 195° (éthanol) (λ_{max}^{alcool} 290 mμ), dont la condensation avec le benzaldéhyde conduit à la *bromo*-3 *hydroxy*-2' *triméthoxy*-α.4'.6' *chalcone* (VI) F 149-150° (alcool), λ_{max}^{alcool} 305 mμ.

La cyclisation thermique de cette chalcone suivant la méthode utilisée par Molho, Chopin et Chadenson ([8]) pour la même chalcone non bromée donne effectivement un produit identique à celui qui dérive de l'action du perbromure sur l'α-méthoxychalcone. Nous avons d'ailleurs obtenu le même produit par action du perbromure de pyridinium ou de la N-bromosuccinimide sur la triméthoxy-2.4.6 benzyl-2 coumaranone-3 (VII).

On pouvait donc se demander si la cyclisation précédait ou non la bromuration nucléaire. Nous avons traité par un courant de gaz bromhydrique sec une solution acétique des α-méthoxychalcones (V) et (VI). Avec (V) on récupère le produit de départ, mais avec (VI) il y a cyclisation et l'on obtient la méthoxy-2 benzyl-2 coumaranone correspondante (VIII). La présence du brome nucléaire est donc nécessaire à la cyclisation sous l'influence de l'acide bromhydrique libéré au cours de la substitution.

Par contre, si la solution acétique de l'α-méthoxychalcone (V) est traitée *à froid* par l'acide bromhydrique à 40 %, on obtient l'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone correspondante (IX).

Dans les mêmes conditions, l'α-méthoxychalcone bromée (VI) conduit à une substance F 212-213°, λ_{max}^{alcool} 296 mμ (inflexion à 235 mμ) qui doit être la *bromo-7 hydroxy-2 diméthoxy-4.6 benzyl-2 coumaranone-3* (X), puisque nous l'avons également obtenue par traitement d'une solution acétique de (IX) par une molécule de perbromure de triméthylphényl-ammonium.

En présence d'acide bromhydrique à 40 % à froid, il y a donc à la fois déméthylation et cyclisation, que l'α-méthoxychalcone de départ soit bromée ou non.

(*) Séance du 5 juin 1963.

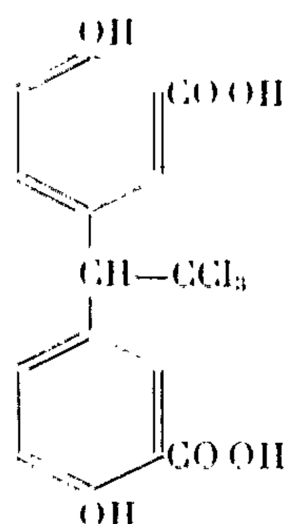
(1) A. J. Birch, E. Ritchie et R. N. Speake, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3593.
(2) H. G. C. King, T. White et R. B. Hugues, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3234.
(3) N. F. Janes, F. E. King et J. W. W. Morgan, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 346.
(4) G. B. Guise, E. Ritchie et W. C. Taylor, *Austral. J. Chem.*, 15, 1962, p. 314.
(5) Kostanecki et Tambor, *Ber.*, 32, 1899, p. 2260.
(6) V. Auwers et Anschutz, *Ber.*, 54, 1921, p. 1543.
(7) J. A. Donnelly, *Tetrahedron Letters*, 19, 1959, p. 1.
(8) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 454.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

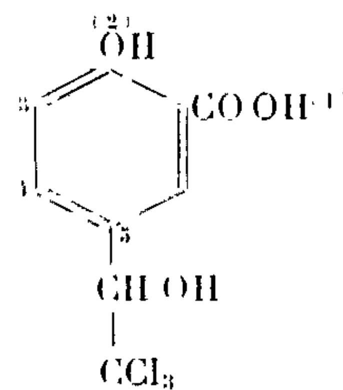
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'acide 2-hydroxy 5-[(β, β, β-trichloro α-hydroxy) éthyl] benzoïque.* Note (*) de MM. **René Chalaust** et **Georges Quesnel**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide 2-hydroxy 5-[(β, β, β-trichloro α-hydroxy) éthyl] benzoïque doué de propriétés anti-inflammatoires d'activité comparable à celle de certains corticostéroïdes, a été synthétisé par deux procédés différents.

En vue de préparer le disalicyltrichloréthane (DST) (I) par réaction de l'acide salicylique sur le chloral en milieu sulfurique, M. Nejuto et F. Calvet [1] avaient obtenu avec un faible rendement un produit secondaire plus soluble dans l'eau et identifié comme étant l'acide 2-hydroxy 5-[(β, β, β-trichloro α-hydroxy) éthyl] benzoïque (II).



(I)
D. S. T.



(II)
Acide 2-hydroxy 5-[(β, β, β-trichloro α-hydroxy) éthyl] benzoïque.

Des essais pharmacologiques [2] ont montré que ces deux acides possédaient des propriétés anti-inflammatoires et que seule l'activité de l'acide 2-hydroxy 5-[(β, β, β-trichloro α-hydroxy) éthyl] benzoïque pouvait être comparée à celle de certains corticostéroïdes.

Nous avons alors cherché des méthodes de préparation donnant presque exclusivement l'acide 2-hydroxy 5-[(β, β, β-trichloro α-hydroxy) éthyl] benzoïque.

Deux méthodes ont donné des résultats valables.

1° En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution de chloral en milieu sulfurique concentré, à laquelle on ajoute par petites portions de l'acide salicylique, on obtient 90 % de rendement d'acide 2-hydroxy 5-[(β, β, β, α-tétrachloroéthyl) benzoïque qui est isolé, par précipitation dans l'eau glacée. F 182-183°C (recristallisé dans CCl_4).

Par ébullition de ce produit pendant 3 h dans l'acide sulfurique à 1 %, on obtient, par filtration à chaud et refroidissement, après 2 jours, l'acide 2-hydroxy 5-[(β, β, β-trichloro α-hydroxy) éthyl] benzoïque cristallisé. Rdt 33 %. F 175°C.

2° Par réaction de 1 mol de chloral et de 1 mol d'acide salicylique en présence de 1 mol de chlorure d'aluminium dans le nitrobenzène à 60° pendant 5 h, après décomposition par l'eau glacée et entraînement du solvant à la vapeur, d'eau on obtient l'acide 2-hydroxy 5-[(β, β, β-trichloro α-hydroxy) éthyl] benzoïque qu'on recristallise dans l'eau. F 175°C. Malheureusement cet acide se recristallise difficilement. Rdt 30 %.

Pour s'assurer de l'identité des produits préparés de ces trois manières différentes nous avons fait sur chacun des produits obtenus les analyses élémentaires et les spectres infrarouges.

Les résultats ont été les suivants :

	$C_9H_7O_4Cl_3$ — Théorie.	Corps isolé du résidu de préparation du D. S. T.	Corps obtenu par hydrolyse de l'acide tétrachloré.	Corps obtenu en présence de $AlCl_3$.
C..................	37,87 %	37,85 %	37,77 %	37,78 %
H..................	2,45	2,38	2,43	2,47
O..................	22,44	22,49	22,45	22,43
Cl..................	37,30	37,30	37,30	37,30

Les bandes d'absorption infrarouges rigoureusement identiques sont les suivantes :

570 m	620 F	670 m	706 F	754 F	782 F	824 F	850 F	912 f	940 f
960 f	980 f	1060 m	1085 F	1170 F	1185 F	1250 m	1 297 f	1 328 f	1 350 f
1375 f	1427 m	1485 m	1590 m	1610 m	1670 m	2000 f	3 100 m	3 490 m	3 520 m

f, faible; m, moyenne; F, forte.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) M. NEJUTO et F. CALVET, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 554.

(2) Brevet spécial des Médicaments 641 M, 30 juin 1960, A 61 K, CO 7 *c*.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la dimérisation des dinitriles en milieu chlorhydrique anhydre.* Note (*) de MM. **Jean Décombe** et **Christian Verry**, présentée par M. Marcel Delépine.

Sous l'action de l'acide chlorhydrique sec les dinitriles malonique, succinique et glutarique se dimérisent. Les deux derniers fournissent des dimères cycliques peu stables. Ils se transforment progressivement par hydrolyse en diacide.

En essayant de condenser des dinitriles avec le phénol en présence d'acide chlorhydrique anhydre selon la méthode de Gattermann, nous avons eu la surprise de récupérer tout le phénol mis en œuvre et d'isoler un certain nombre de produits qui ne pouvaient évidemment provenir que de la condensation du dinitrile sur lui-même. Cette constatation nous a conduits à étudier l'action de HCl gazeux sur les dinitriles malonique, succinique et glutarique. La littérature ne fournit aucune indication à ce sujet, alors qu'elle est relativement prolixe en ce qui concerne la polymérisation des nitriles sous l'action du sodium [(1), (2)] ou des magnésiens [(3) à (6)].

Lorsqu'on sature par un courant de HCl sec, une solution ou une suspension d'un dinitrile dans l'éther anhydre, il ne tarde pas à se former une huile se prenant en masse cristalline au bout de quelques heures. L'étude des produits obtenus met en évidence la dimérisation du dinitrile mis en œuvre.

1. *Cas du dinitrile malonique.* — Les cristaux obtenus contiennent du chlore sous la forme chlorhydrique et sont le siège d'une dissociation lente car leur teneur en chlore est variable en fonction du temps et toujours inférieure à celle qui correspondrait à un sel de formule (I). Hydrolysés par l'eau à l'ébullition, ces cristaux se transforment en acide malonique; mais ils se dissolvent dans l'eau glacée et la solution ne tarde pas à abandonner spontanément des cristaux fondant à 250-252° répondant à la formule (II).



Dosage d'azote : $C_6H_3ON_3$; calculé %, N 31,58; trouvé %, N 31,90.

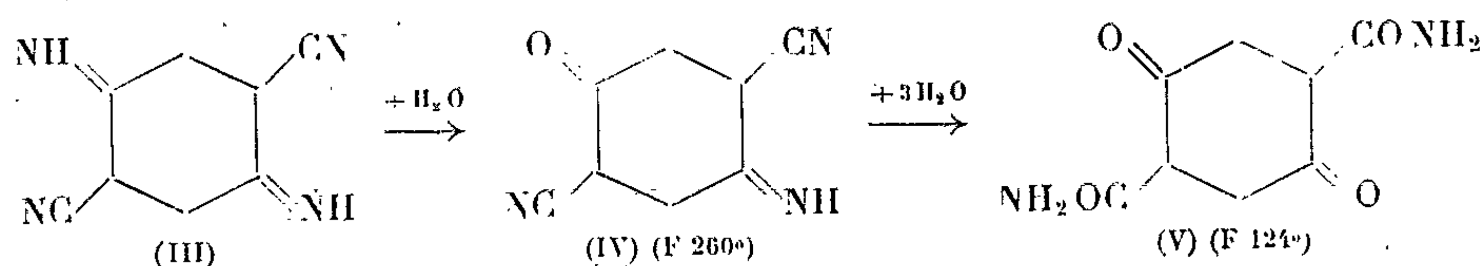
2. *Cas du dinitrile succinique.* — Ici encore le composé obtenu fournit à l'analyse des teneurs en chlore assez variables et toujours inférieures à celle du composé qui auurait pour formule minimale $C_4H_4N_2$, ClH. Mais quand on le dissout dans l'eau glacée et qu'on abandonne la solution à l'évaporation dans le vide sulfurique en évitant toute élévation de température, on recueille une masse cristalline hétérogène dont on sépare

par traitements successifs avec le chloroforme, l'éther et l'alcool : du chlorure d'ammonium, une petite quantité d'acide succinique (F 185°), un solide fondant à 124° et un autre fondant à 260°. Ce dernier ne se retrouve pas systématiquement dans toutes les préparations; il correspond en effet à un degré d'hydrolyse intermédiaire qu'il n'est pas toujours possible de saisir.

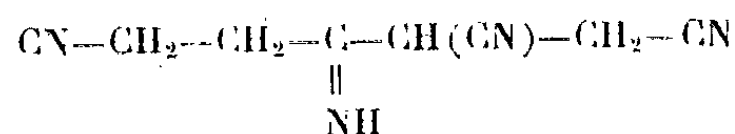
Le composé fondant à 124° titre 14,28 % d'azote correspondant à un poids moléculaire de 196 pour deux atomes d'azote dans la molécule. Calculé pour $C_8H_{10}O_4N_2$ (M = 198), N 14,14 %.

Le composé fondant à 260° titre 26,25 % d'azote correspondant à un poids moléculaire de 107 pour 2 N et 160,5 pour 3 N. Calculé pour $C_8H_{10}ON_3$ (M = 161), N 26,08 %.

Ces composés traités par l'eau acidulée à l'ébullition se transforment en acide succinique. On conclut immédiatement de ces résultats qu'il s'agit de composés dérivant par hydrolyse d'un dimère cyclique du dinitrile succinique :



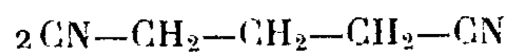
En réalité, le dimère en question :

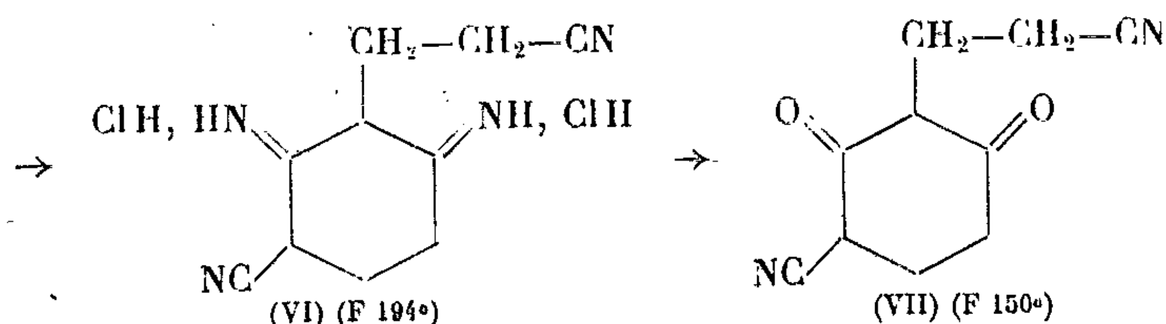


peut se cycliser de quatre manières différentes. Nous avons opté pour la formule la plus symétrique.

3. *Cas du dinitrile glutarique*. — On obtient dans ce cas un chlorhydrate relativement pur. Il fond à 194° et contient 27,45 % de chlore; calculé pour la formule minimale $C_5H_7N_2Cl$, Cl 27,20 %. Traité par l'eau glacée on obtient après évaporation de la solution sous vide sulfurique : du chlorure d'ammonium et un composé fondant à 150°, extractible avec le benzène bouillant. Il contient 14,80 % d'azote; calculé pour la formule minimale C_5H_5ON, N 14,73 %. Soumis à l'hydrolyse acide à l'ébullition, il se transforme en acide glutarique (F 88-89°).

Ces résultats conduisent à considérer le composé fondant à 150° comme dérivant par hydrolyse du dimère cyclisé du dinitrile glutarique :





En réalité, le dimère peut se cycliser de deux manières, mais la seconde paraît beaucoup moins probable car il semble bien établi (7) que dans un nitrile monosubstitué en α, l'atome d'hydrogène restant n'a plus qu'une mobilité négligeable.

Aucun des produits précédents ne figure dans les répertoires chimiques. Leurs produits de réduction semblent présenter un certain intérêt. D'autre part, si la réaction de Gattermann ne se fait pas entre dinitrile et phénol ordinaire, elle peut se faire avec des phénols plus réactifs. Ces considérations feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) VON MEYER, *J. Prakt. Chem.*, 37, 1888, p. 397; 39, 1889, p. 20; 52, 1895, p. 114.

(2) WACHE, *J. Prakt. Chem.*, 39, 1889, p. 245 et 248.

(3) HOLTZWART, *J. Prakt. Chem.*, 38, 1889, p. 343.

(4) BRUYLANTS, *Bull. Acad. Belg.*, 1922, p. 7.

(5) BAERTS, *Bull. Acad. Belg.*, 31, 1922, p. 184.

(6) J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1512.

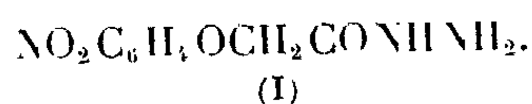
(7) M. PRÉTOT, *Thèse*, Dijon, 1958, p. 37 et 49.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrazides de la série phénoxyacétique et dérivés.* Note (*) de MM. **Evan Baltazzi** et **John W. Garner**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'hydrazide nitro-4-phénoxyacétique comme réactif de la fonction carbonyle. Un cas frappant de déplacement nucléophilique.

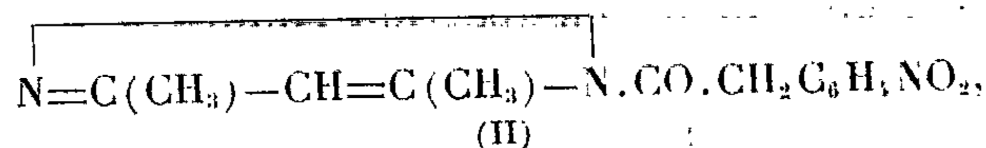
Au cours de recherches sur un réactif pour la fonction carbonyle offrant certains avantages sur la dinitro-2.4-phénylhydrazine, nous avons d'abord été amenés à étudier l'hydrazide phénoxyacétique [1]; depuis nous avons étudié l'hydrazide nitro-4-phénoxyacétique



$$NO_2C_6H_4OCH_2CONHNH_2. \quad (I)$$

Ce dernier s'obtient facilement par hydrazinolyse du nitro-4-phénoxyacétate d'éthyle par l'hydrate d'hydrazine (99 %) à 50° dans une solution de benzène-méthanol (20 % v/v), avec un rendement quantitatif. Le solvant utilisé facilite la séparation de l'hydrazide formé (F 190°; calculé %, N 19,90; trouvé %, N 19,80; eau). La table suivante donne la liste des hydrazones préparées. Elles ont été obtenues par la méthode décrite par l'un de nous [1] et purifiées par recristallisation dans l'alcool aqueux. Ce sont des corps cristallins fondant bien et bien plus solubles que les dinitro-2.4-phénylhydrazones correspondantes.

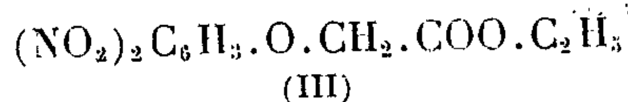
Les quinones et les dicétones étudiées donnèrent, en général, des bis-hydrazones. L'acétylacétone conduisit, par cyclisation, au diméthyl-3.5-(nitro-4'-phénoxyacétyl)-1-pyrazole



$$N{=}C(CH_3){-}CH{=}C(CH_3){-}N.CO.CH_2C_6H_4NO_2, \quad (II)$$

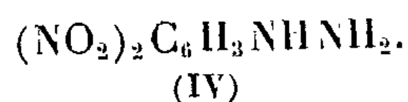
tandis que la tétraméthyl-2.2.4.4-cyclobutanedione-1.3 n'a fourni que la monohydrazone correspondante, probablement du fait d'empêchement stérique.

L'hydrazinolyse du dinitro-2.4-phénoxyacétate d'éthyle



$$(NO_2)_2C_6H_3.O.CH_2.COO.C_2H_5 \quad (III)$$

ainsi que celle du dinitro-2.4-anisole dans les conditions décrites plus haut, ainsi qu'à la température ambiante, fournirent la dinitro-2.4-phénylhydrazine



$$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2. \quad (IV)$$

Dérivé carbonylé.	F °C.	Nitro-4-phénoxyacétylhydrazones. Calculé %, N.	Formule brute.	Trouvé %, N.
Acétone	220	16,73	$C_{11}H_{13}N_3O_4$	16,70
Méthyléthylcétone	210	15,84	$C_{12}H_{15}N_3O_4$	16,19
Diheptylcétone	101	10,02	$C_{23}H_{37}N_3O_4$	10,12
Cyclohexanone	169	14,42	$C_{14}H_{17}N_3O_4$	14,61
3-Méthylcyclohexanone	202	13,76	$C_{15}H_{19}N_3O_4$	13,80
Acétophénone	199	13,45	$C_{16}H_{15}N_3O_4$	13,59
Benzophénone	154	11,19	$C_{21}H_{17}N_3O_4$	11,40
Acétylacétone	171	15,27	$C_{13}H_{13}N_3O_4$ (*)	15,30
Hexanedione-2.5	221	16,79	$C_{22}H_{24}N_6O_8$	16,92
Tétraméthyl-2.2.4.4-cyclobutanedione	218	12,61	$C_{16}H_{19}N_3O_5$ (**)	12,48
Toluquinone	215	16,53	$C_{23}H_{20}N_6O_8$	16,61
Propionaldéhyde	173	16,73	$C_{11}H_{13}N_3O_4$	16,71
n-Valéraldéhyde	120	15,05	$C_{13}H_{17}N_3O_4$	15,00
Éthyl-2-butyraldéhyde	136	14,33	$C_{14}H_{19}N_3O_4$	14,56
Isobutyraldéhyde	154	15,84	$C_{12}H_{15}N_3O_4$	15,80
Benzaldéhyde	184	14,04	$C_{15}H_{13}N_3O_4$	14,12
Vanilline	209	12,17	$C_{16}H_{15}N_3O_6$	12,18
Méthyl-4-benzaldéhyde	217	13,41	$C_{16}H_{15}N_3O_4$	13,61
Salicylaldéhyde	201	13,33	$C_{15}H_{13}N_3O_5$	13,47
Anisaldéhyde	203	12,76	$C_{16}H_{15}N_3O_5$	12,70
Chloro-2-benzaldéhyde	195	12,59	$C_{15}H_{12}N_3O_4Cl$	12,41
Chloro-4-benzaldéhyde	231	12,59	$C_{15}H_{12}N_3O_4Cl$	12,60
Nitro-3-benzaldéhyde	199	16,27	$C_{15}H_{12}N_4O_6$	16,38
Diméthoxy-3.4-benzaldéhyde	187	11,69	$C_{17}H_{17}N_3O_6$	11,93
Dichloro-2.4-benzaldéhyde	188	11,41	$C_{15}H_{11}N_3O_4Cl_2$	11,50
Dichloro-3.4-benzaldéhyde	230	11,41	$C_{15}H_{11}N_3O_4Cl_2$	11,36

(*) Diméthyl-3.5-(nitro-4'-phénoxyacétyl)-1-pyrazole. Calculé %, C 56,73; H 4,72; trouvé %, C 56,70 H 4,97.

(**) Monohydrazone. Calculé %, C 57,65; H 5,70; trouvé %, C 56,91; H 5,52.

Ce composé a aussi été obtenu en réaction compétitive avec la fonction ester du dinitro-2.4-phénoxyacétate d'éthyle, en utilisant une molécule d'hydrate d'hydrazine seulement. Ce cas frappant de déplacement nucléophilique serait dû à la paucité électronique du point d'attache de l'oxygène. Ceci expliquerait le clivage de la fonction éther du côté du substituant aromatique, chose qui ne s'observe pas normalement au cours du clivage des éthers alcoylaromatiques par d'autres réactifs. Par contre, l'ammoniaque aqueux concentré réagit normalement avec l'ester dinitré en générant l'amide correspondant ([2]).

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) E. BALTAZZI et R. DELAVIGNE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 663.
([2]) L. PRATESI, *Gazz. chim. ital.*, 22, I, 1892, p. 248.

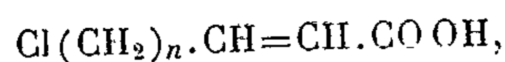
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les aminoacides et leurs dérivés. Action de la diméthylamine sur les acides α-éthyléniques ω-chlorés.* Note (*) de MM. **Israël Marszak**, **Martin Olomucki** et Mme **Dina Ziv**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les chloroacides éthyléniques $Cl(CH_2)_n.CH{=}CH.COOH$ ont été traités par la diméthylamine en solution aqueuse. Comme dans le cas des composés acétyléniques, un comportement exceptionnel a été observé pour les produits dans lesquels $n = 3$ ou 4. En effet, dans ces deux cas on n'obtient pas les aminoacides correspondants, car la réaction s'accompagne ici d'une cyclisation et conduit à des bétaïnes hétérocycliques de formule $(CH_3)_2\overset{+}{N}.(CH_2)_{3 \text{ ou } 4}.CH.CH_2.COO^-$.

Dans des publications antérieures nous avons décrit l'action de la diméthylamine aqueuse sur les chloroacides acétyléniques de formule $Cl(CH_2)_n.C{\equiv}C.COOH$ [(1) à (5)].

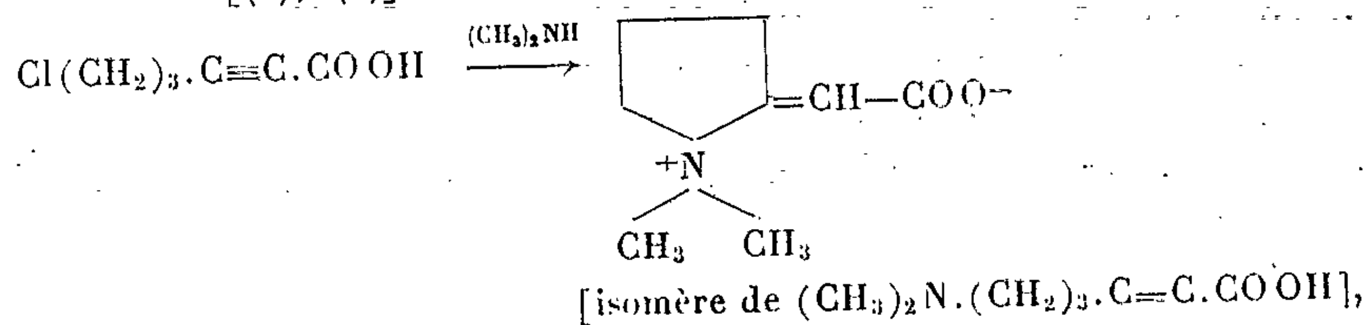
Il nous a semblé intéressant d'étendre ces recherches aux composés éthyléniques.

Nous avons étudié trois acides α-éthyléniques ω-chlorés,

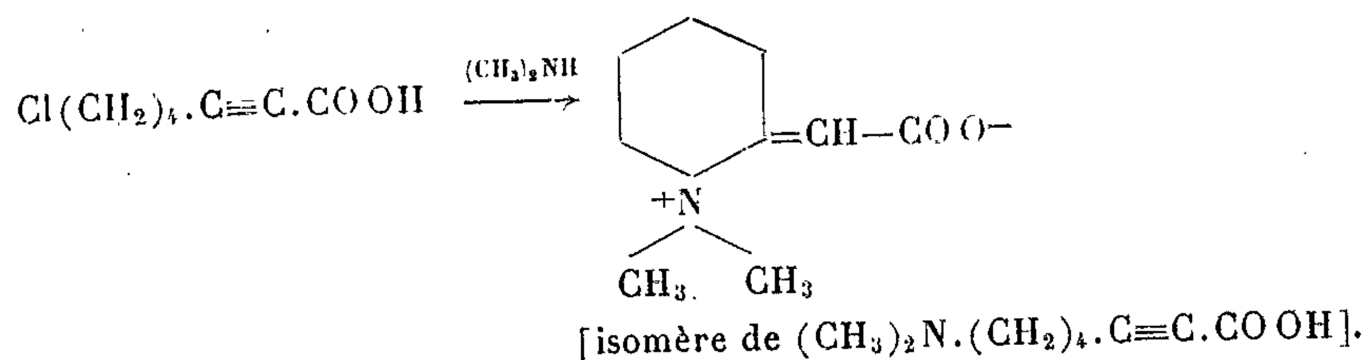


préparés dans notre laboratoire (3) : le chloro-6 hexène-2 oïque ($n = 3$), le chloro-7 heptène-2 oïque ($n = 4$) et le chloro-8 octène-2 oïque ($n = 5$).

La structure des deux premiers composés posait la question de savoir quelle serait la nature des produits résultant de la substitution d'un groupement aminé à l'atome de chlore de ces chloroacides. En effet, nos travaux précédents ont montré que lorsqu'on fait agir la diméthylamine sur les chloroacides acétyléniques à trois ou quatre méthylènes, on obtient non pas les aminoacides correspondants, mais leurs isomères cycliques, à structure de bétaïnes [(4), (5)] :



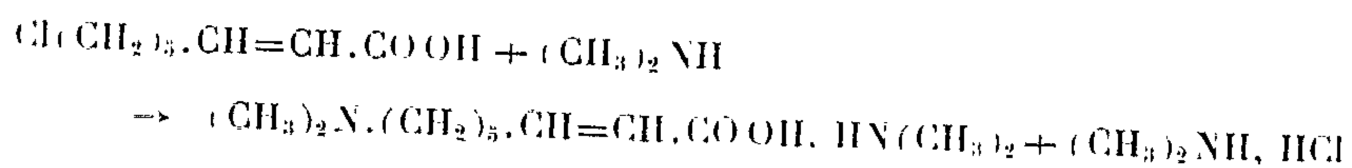
[isomère de $(CH_3)_2N.(CH_2)_3.C{\equiv}C.COOH$],



[isomère de $(CH_3)_2N.(CH_2)_4.C{\equiv}C.COOH$].

Nous avons voulu vérifier si une cyclisation semblable pouvait être observée également en série éthylénique.

Nous avons commencé nos recherches par le chloro-8 octène-2 oïque, composé pour lequel on pouvait prévoir une simple transformation en aminoacide correspondant, sans réaction secondaire. Selon notre procédé habituel, ce composé a été traité par la diméthylamine aqueuse, à la température ordinaire,

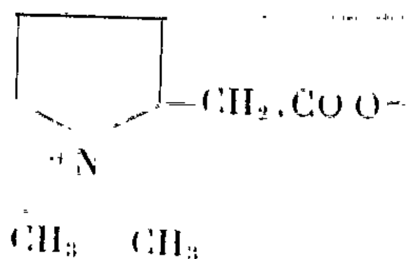


$$Cl(CH_2)_5.CH{=}CH.COOH + (CH_3)_2NH$$
$$\rightarrow (CH_3)_2N.(CH_2)_5.CH{=}CH.COOH.HN(CH_3)_2 + (CH_3)_2NH, HCl$$

puis le produit de la réaction a été isolé par un traitement comportant l'addition de baryte et évaporation, pour enlever la diméthylamine, précipitation du baryum par un excès d'acide sulfurique et évaporation du filtrat, pour éliminer l'acide chlorhydrique et, enfin, addition du carbonate de baryum pour libérer la solution des ions sulfate.

Après évaporation du filtrat à sec et recristallisation du résidu dans l'acétone avec addition d'éther, nous avons obtenu un composé de F 48-50°. Ce point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec le diméthylamino-8 octène-2 oïque, $(CH_3)_2N.(CH_2)_5.CH{=}CH.COOH$, précédemment décrit (6).

Nous avons ensuite appliqué le même mode opératoire au chloro-6 hexène-2 oïque, $Cl(CH_2)_3.CH{=}CH.COOH$. Toutefois, contrairement au cas précédent, le produit que nous avons obtenu ici était neutre en solution alcoolique vis-à-vis de la phénolphtaléine et, de plus, il n'absorbait pas d'hydrogène en présence de platine-Adams. Ce n'était donc pas un amino-acide éthylénique. Par contre, son point de fusion, 175-177°, était le même que celui de la méthylbétaïne de l'acide homohygrinique,

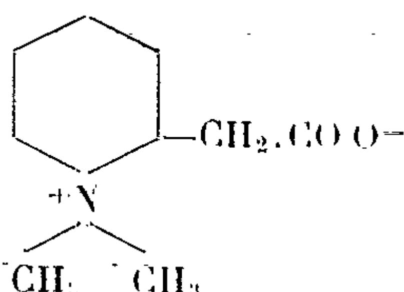


dont nous avons récemment décrit la synthèse par deux voies différentes (7); le mélange fond sans abaissement. Ses dérivés se sont également montrés identiques à ceux de la bétaïne de formule indiquée ci-dessus : chlorhydrate, F 215-218°, sans dépression pour le mélange, et picrate, F et F_{mixte} 165° (7).

Nous avons également pu obtenir le même produit en remplaçant la technique d'isolement précédente par un traitement du mélange réactionnel par l'oxyde d'argent, méthode que nous employons dans la synthèse de bétaïnes.

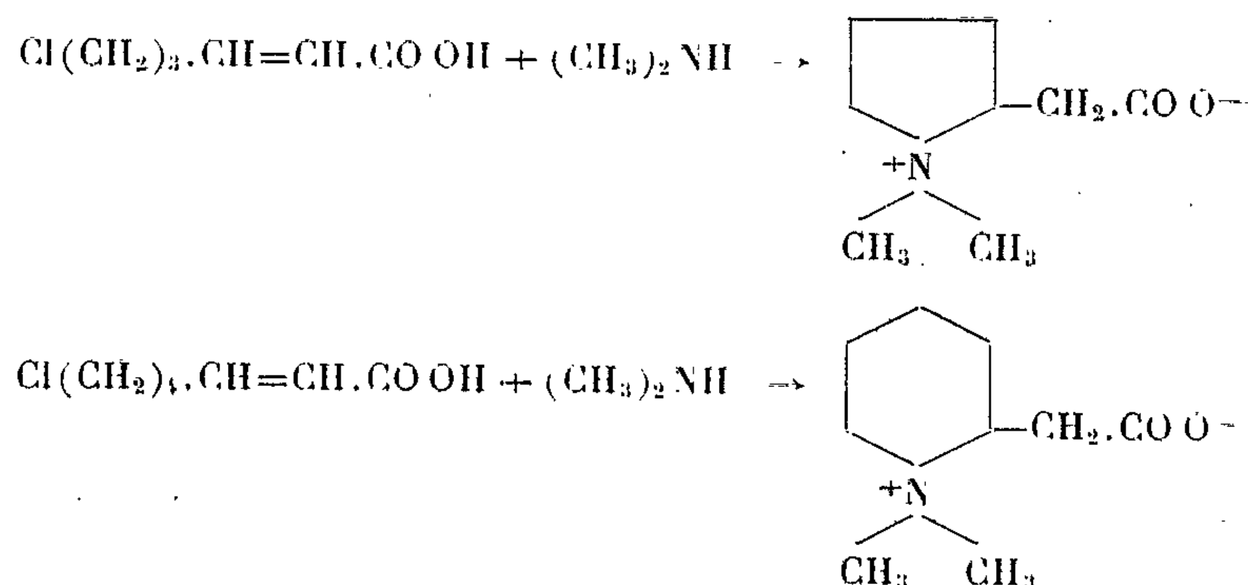
L'action de la diméthylamine aqueuse sur le chloro-7 heptène-2 oïque, $Cl(CH_2)_4.CH{=}CH.COOH$, nous a conduits à un résultat semblable à celui obtenu avec l'homologue inférieur. Le produit de la réaction, isolé par un traitement à l'oxyde d'argent, n'était pas, dans ce cas non plus,

un aminoacide, mais son isomère, composé neutre de F_{inst} 180-185°, identique (F_{mixte}) à la bétaïne de formule



précédemment décrite (⁷). Le produit obtenu a donné un chlorhydrate, F 222-224°, et un picrate, F 156°; ces points de fusion ne sont pas abaissés par mélange avec les dérivés correspondants de la bétaïne hétérocyclique témoin (⁷).

Comme dans le cas des composés acétyléniques, la synthèse des aminoacides éthyléniques de formule $(CH_3)_2N.(CH_2)_n.CH{=}CH.COOH$ s'accompagne donc d'une cyclisation lorsque $n = 3$ ou 4, et conduit, dans ce cas, à des bétaïnes hétérocycliques saturées :



Ce travail est poursuivi dans diverses directions.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(¹) M. Olomucki et I. Marszak, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 315.
(²) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 286.
(³) M. Olomucki, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
(⁴) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2239.
(⁵) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1130.
(⁶) I. Marszak et M. Olomucki, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 182.
(⁷) M. Olomucki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4930.

(*Centre National de la Recherche Scientifique et Institut National de Recherche Chimique Appliquée, Le Bouchet, par Vert-le-Petit, S.-et-O.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur quelques expériences de recuit et d'oxydation de basaltes*. Note (*) de MM. **Jean Babkine** et **Joseph Bolfa**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que l'étude thermomagnétique ([2]) combinée à l'étude optique des minéraux opaques en lames minces permettait de mettre en évidence dans chaque coulée basaltique un faisceau de courbes. La courbe donnant le point de Curie le plus bas provient des échantillons de la partie centrale et compacte ; les échantillons prélevés à la base et vers le sommet donnent des courbes comprises entre celle à point de Curie le plus bas et la magnétite.

Nous avons interprété ce phénomène ([1]) en admettant qu'il existait pour chaque coulée ce que nous avons appelé *la courbe type* donnant un point de Curie bien défini, courbe qui se déforme pour les échantillons prélevés dans la partie superficielle de la coulée par suite de l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique de la titanomagnétite responsable du ferromagnétisme de la lave.

Dans le but de vérifier expérimentalement cette hypothèse nous avons choisi un des 15 échantillons du massif de « la Plaine » (au Nord de Monistrol sur Allier-Massif Central) qui avaient donné une courbe thermomagnétique à point de Curie bien défini (40°C), c'est-à-dire la courbe type de cette coulée.

Dans une première série d'expériences nous avons fait sur cet échantillon, réduit en grains de l'ordre du millimètre pour une étude optique complémentaire et placé dans une ampoule en verre de silice scellée sous vide, un recuit de 3 h à 850°C. Un enregistrement thermomagnétique effectué après ce recuit n'a révélé aucune modification de la courbe et l'étude optique des éléments opaques (titanomagnétites) ne montre également aucun changement. Les éléments opaques restent homogènes. Des essais analogues effectués sur certains échantillons d'autres coulées de la même région ayant donné la courbe type ont montré, au contraire, après le recuit, une modification profonde de la courbe, donnant approximativement celle de la magnétite pure. Dans ce cas, l'examen optique des éléments opaques révèle après le recuit la formation de fines lamelles d'ilménite dans la magnétite.

Dans une deuxième série d'expériences l'ampoule renfermant l'échantillon du massif de la Plaine n'ayant pas donné de modification par recuit sous vide n'a pas été scellée de manière à être dans une atmosphère oxydante. Nous avons fait sur cet échantillon des enregistrements thermomagnétiques successifs, l'ampoule ayant été portée à 600, 700, 800, 900 et 1000°C. La figure 1 représente le faisceau de courbes obtenu. Il est tout à fait comparable au faisceau de courbes donné par les échantillons

pris au centre, à la base et aux parties superficielles de la coulée du massif basaltique de « la Plaine » (*fig.* 2). L'examen en lumière réfléchie révèle l'apparition d'hématite ou titanohématite.

Les mêmes expériences ont été effectuées sur un des échantillons du massif des « Gris » (au sud de Monistrol-d'Allier) qui avait donné la courbe

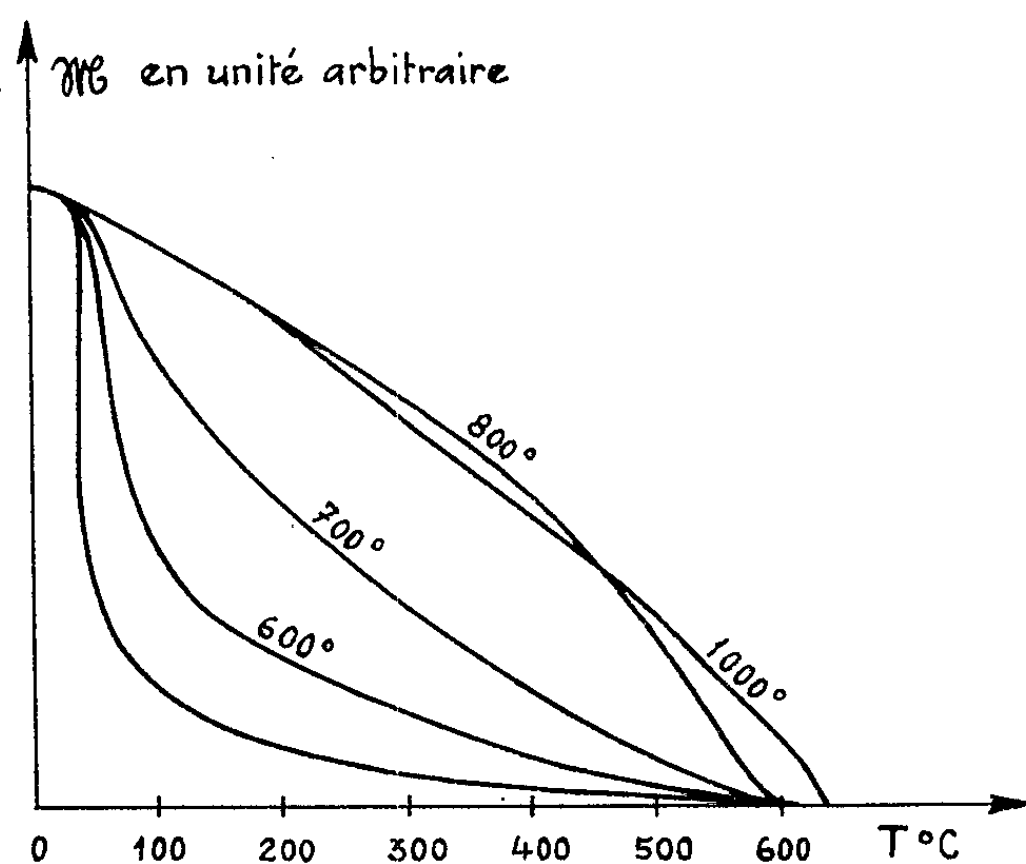


Fig. 1.

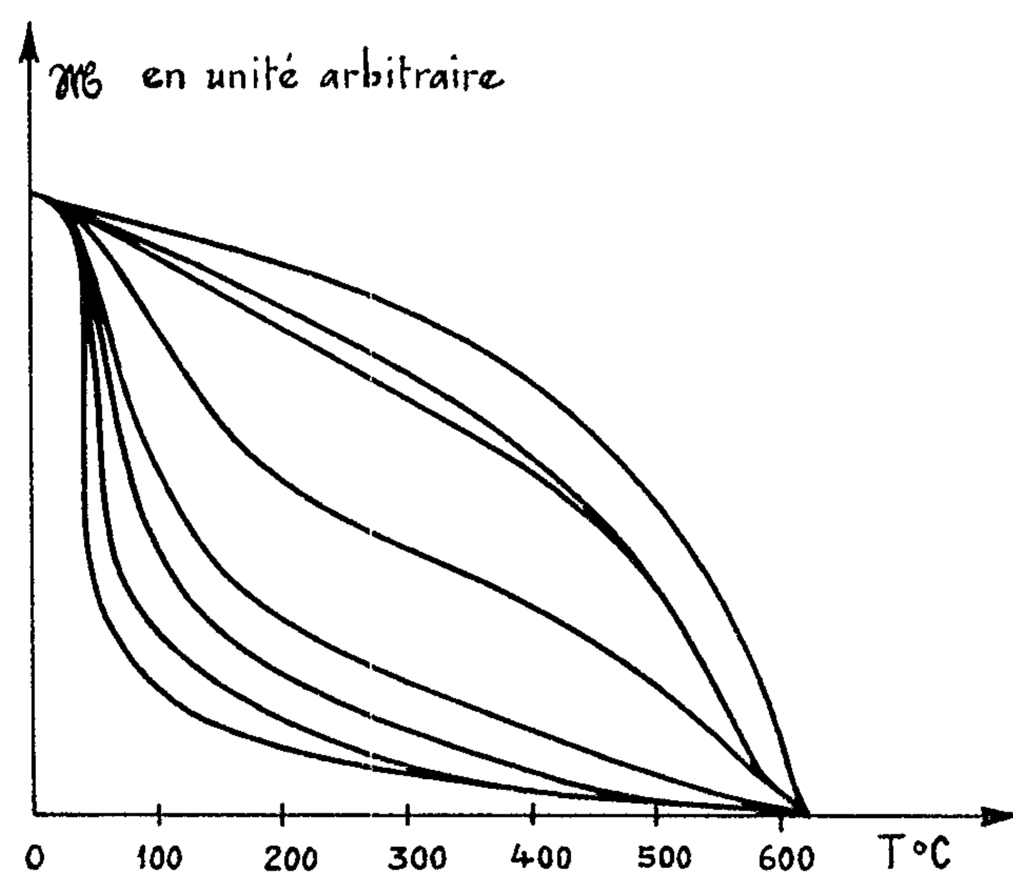


Fig. 2.

type (point de Curie à 60°C). Le faisceau de courbes obtenu a pratiquement la même allure. L'examen optique montre également la formation d'hématite ou de titanohématite.

En conclusion, cette étude montre qu'il est possible au laboratoire de reproduire le faisceau de courbes mis en évidence dans les coulées de laves (1). Ce faisceau est effectivement dû à des phénomènes d'oxydation qui

s'effectuent dans nos conditions expérimentales pendant un laps de temps très court : durée d'un enregistrement. Il semble qu'un chauffage à des températures supérieures à 800°C ne modifie sensiblement plus la courbe thermomagnétique par suite probablement d'une hématisation plus intense. La présence d'hématite est révélée également par cette courbe (disparition totale du ferromagnétisme vers 630°C). Nous nous proposons de poursuivre ces recherches en vue de préciser le mécanisme de cette oxydation. Dans cette Note, seul le phénomène global a été étudié.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) J. BABKINE et J. BOLFA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1979.

(2) Les courbes thermomagnétiques ont été obtenues avec l'appareillage décrit par l'un de nous : R. CHEVALLIER, J. BOLFA et S. MATHIEU, *Bull. Soc. franç. Min. et Crist.*, 78, 1955, p. 357.

(*Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de roches sédimentaires d'âge prétriasique à Mykonos, (archipel des Cyclades, Grèce).* Note (*) de M. **JEAN PAPASTAMATIOU**, présentée par M. Jacques Bourcart.

L'île de Mykonos, située dans la bordure nord-est du massif des Cyclades, est constituée de granite porphyroïde, de granodiorite, de gneiss, de schiste cristallin et de marbre.

Dès 1911 les travaux de L. Cayeux ([2]) ont fait connaître la présence de calcaire à Gyroporelles du Trias supérieur non métamorphisé dans la petite presqu'île de Marmarokopio (et non « To Marmaronissi » mentionné par erreur). D'autres affleurements de sédiments anciens non métamorphiques ont été récemment découverts dans la petite île de Marmaronissi sur un écueil anonyme près de Marmarokopio et à l'emplacement Kouvaro-Ftélia [Voréadis ([1]), Dounas ([1]), Paraskévopoulos ([5])]. D'après ces auteurs tous les affleurements du calcaire sont des calcaires à Gyroporelles appartenant au Trias supérieur, comme celui mentionné par Cayeux. MM. Voréadis et Dounas notent la présence de sédiments clastiques (grauwacke et schiste) d'une épaisseur réduite, sous le calcaire, à Kouvaros. Par analogie avec des sédiments qui affleurent en Attique, ils considèrent ces roches comme appartenant au Paléozoïque supérieur. Ils ne sont pas d'accord sur la relation qui existe entre le granite et les sédiments anciens non métamorphisés. M. Voréadis ([9]) admet que ces dernier sont été charriés sur le granite — point de vue qui concorde avec le schéma géotectonique de C. Renz ([6]), ([7]) — tandis que M. Dounas ne trouve pas d'éléments en faveur d'un tel mouvement tectonique.

Prenant en considération ces données, j'ai récemment étudié tous les affleurements connus des sédiments anciens dans les îlots et sur le bord oriental du golfe de Panormos ainsi que les affleurements de conglomérats néogènes de cette même région.

Ces observations m'ont mené aux conclusions suivantes :

a. Tous les affleurements de roches carbonatées appartiennent à un horizon unique formé de calcaire sombre et de dolomie teintée de gris.

b. Le calcaire noir de Kouvaros abonde en dépouilles d'algues calcaires. On y trouve aussi de gros Foraminifères, ainsi que des Branchiopodes (Productus). Le Professeur Reichel, qui a bien voulu examiner quelques lames minces de ce calcaire, y a constaté la présence de « ...*Globivalvulines*, Foraminifères qui en attestent l'âge antétriasique, très probablement Permien ». Il y a aussi trouvé de très petits « *Hemigordius* » fréquents dans le Néopaléozoïque de Grèce. La présence de ces fossiles nous permet aussi de conclure que le grès et le schiste sous-jacents à ce calcaire, appartiennent au Néopaléozoïque.

c. Dans les conglomérats néogènes on trouve des galets calcaires, provenant de l'érosion du calcaire de Panormos. Parmi ces galets, ceux de couleur foncée prédominent à Kouvaros tandis que ceux de teinte gris clair abondent à Aghios-Sostis et proviennent probablement de l'érosion du calcaire de couleur claire de Marmarokopio. Dans ces galets gris clair on voit des Fusulinidés. Nous devons par conséquent admettre que, sur le calcaire foncé à algues et Globivalvulines, devait reposer un calcaire de couleur claire à Fusulinidés.

d. Le calcaire néopaléozoïque et la dolomie mentionnés ci-dessus ainsi que le matériel clastique sous-jacent sont transgressifs sur le granite. La stratification de ces roches est bien nette; elle est parallèle à la surface de contact avec le granite. D'autre part, ni les roches carbonatées, ni le grès schisteux, ni le granite ne présentent des déformations mécaniques importantes plaidant en faveur d'un charriage. Ces roches, et tout particulièrement celles de Marmarokopio, sont très fracturées.

Par conséquent, à Mykonos, des sédiments transgressifs autochtones non métamorphisés reposent sur le granite et appartiennent, ainsi que la faune admirablement conservée l'indique, au Paléozoïque supérieur, probablement au Permien.

Ce fait est d'une importance toute particulière en ce qui concerne l'âge du massif cristallin des Cyclades, dans les horizons duquel on n'a pas encore trouvé de fossiles bien conservés. La présence de diplopores et de coraux dans quelques-unes des Cyclades (Négris), que l'on a supposé triasiques, est contestable. Les sédiments néopaléozoïques non métamorphisés de Mykonos, en transgression sur des horizons profonds du Cristallophyllien des Cyclades constituent une limite maximale, tant pour l'âge du Cristallophyllien que pour celui des plissements qui ont donné naissance à la masse cycladique ancienne. Pour l'évaluation de l'âge on doit aussi tenir compte du fait qu'une érosion profonde et de longue durée et un transport des matériaux du manteau épais qui recouvre le granite syntectonique dans l'archipel des Cyclades ont précédé le dépôt des couches du Paléozoïque supérieur.

D'autre part, la constatation de l'existence du Néopaléozoïque à Mykonos permet d'établir un profil stratigraphique des sédiments non métamorphisés qui reposent en discordance sur les terrains antépermiens des Cyclades, ce qui n'est pas d'un intérêt moindre.

Le Permocarbonifère qui affleure à Mykonos a le même faciès que celui de Chio, de l'Eubée centrale, de l'Attique et d'Hydra. Le Trias affleure dans la petite île de Aghios Nicolaos (groupe d'îles de Makarès), à Antikéros, à Amorgos (Renz) ([5]) et à Théra (J. Papastamatiou, 1957) ([6]). Le Jurassique et le Crétacé semblent exister à Amorgos, à en juger par la présence de bauxites (Papastamatiou) et par analogie avec la Grèce continentale. Le Crétacé supérieur existe en transgression à Paros (Trikkalinos) ([8]). Enfin du flysch et du calcaire à Nummulites de l'Éocène sont mentionnés dans

l'île de Naxos (Ph. Négris) ([3]). Un profil du type alpin presque complet est ainsi établi, en pleine harmonisation avec celui que Renz ([7]) donne pour l'Attique. En d'autres termes en bordure de la masse cristalline attico-cycladique, apparaît un profil uniforme de roches non métamorphisées allant du Néopaléozoïque jusqu'au début du Tertiaire.

(*) Séance du 5 juin 1963.
([1]) *Voir* aussi ([3]) (discussion).

([2]) L. CAYEUX, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 292.
([3]) PH. NEGRIS, *Roches cristallophylliennes et tectoniques de la Grèce*, Athènes, 1915.
([4]) J. PAPASTAMATIOU, *Bul. Geol. Soc. Greece*, Athènes, 3, 1957, p. 104-113.
([5]) G. PARASKEVOPOULOS, *Ann. Géol. des pays helléniques*, Athènes, 4, 1952, p. 215-260.
([6]) C. RENZ, *Ecl. geol. Helv.*, 26, 1933, p. 131-176.
([7]) C. RENZ, *Inst. Geol. Subsur. Research. Athen*, 1955, p. 618-619.
([8]) J. TRIKKALINOS, *Ann. géol. des pays helléniques*, Athènes, 1, 1942-1947, p. 1-6.
([9]) D. G. VORÉADIS, *Ann. géol. des pays helléniques*, Athènes, 12, 1961, p. 263-300.

(*Institut de Géologie*
29, *rue du Stade, Athènes, Grèce.*)

PALYNOLOGIE. — *Coupe palynologique du Westphalien du bassin houiller de Lorraine.* Note de M. **Boris Alpern**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La coupe palynologique que nous présentons est le résultat d'un travail effectué depuis 1955 par le laboratoire de Palynologie du C.E.R.C.H.A.R. Cette synthèse repose sur l'étude de huit sièges en exploitation et de cinq sondages. Au cours de ce travail 454 échantillons furent analysés représentant 339 veines, 374 macérations et comptages furent exécutés et un total de près de 385 000 spores enregistré. Chaque analyse faite porte en moyenne sur 1 000 individus. L'échelle établie recoupe les Westphalien B, C et D, elle est entièrement située au toit du tonstein 6 et le Stéphanien en est, pour l'instant et provisoirement, exclu.

Le diagramme palynologique établi ne porte pas sur l'ensemble des spores rencontrées, seuls sont représentés les genres significatifs pour la stratigraphie du bassin. Ceux qui ne le sont pas sont simplement mentionnés dans la partie droite du tableau, certains d'entre eux présentent pourtant des fréquences élevées sur toute la longueur de la coupe.

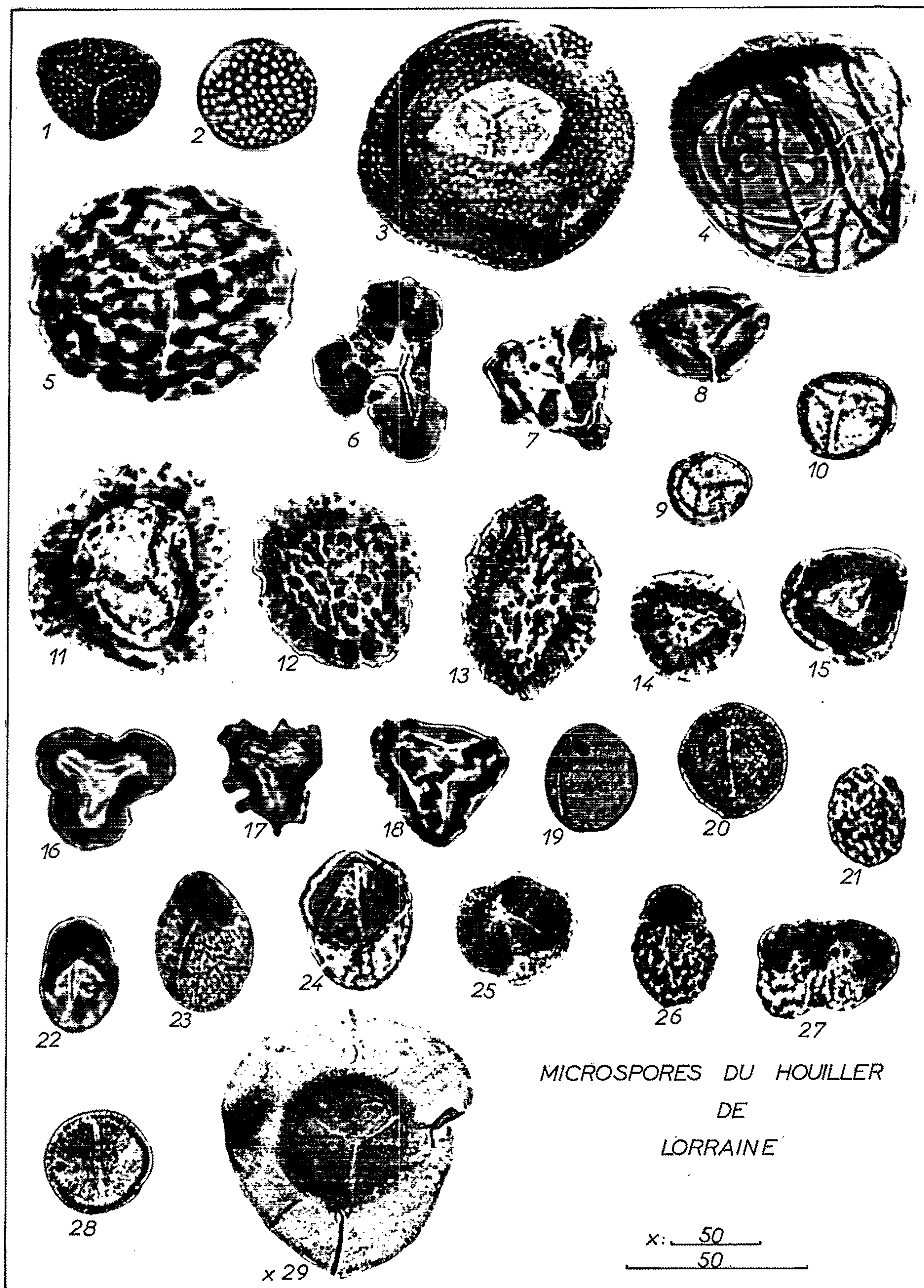
L'ensemble des arguments tirés des répartitions palynologiques permet de subdiviser la partie du Houiller lorrain étudiée *en huit zones et sous-zones.* Certains phénomènes, rencontrés dans plusieurs coupes, sont considérés comme bien établis et fournissent des lignes de partage majeures : Ainsi la zone *c-d* marquée par la présence du tonstein 3 voit la fin des *Densosporites* (Cingulizonates) et l'apparition de certaines spores monoletes; *Torispora securis* et *Punctatosporites granifer.* Accessoirement on constate également la disparition des *Convolutispora.*

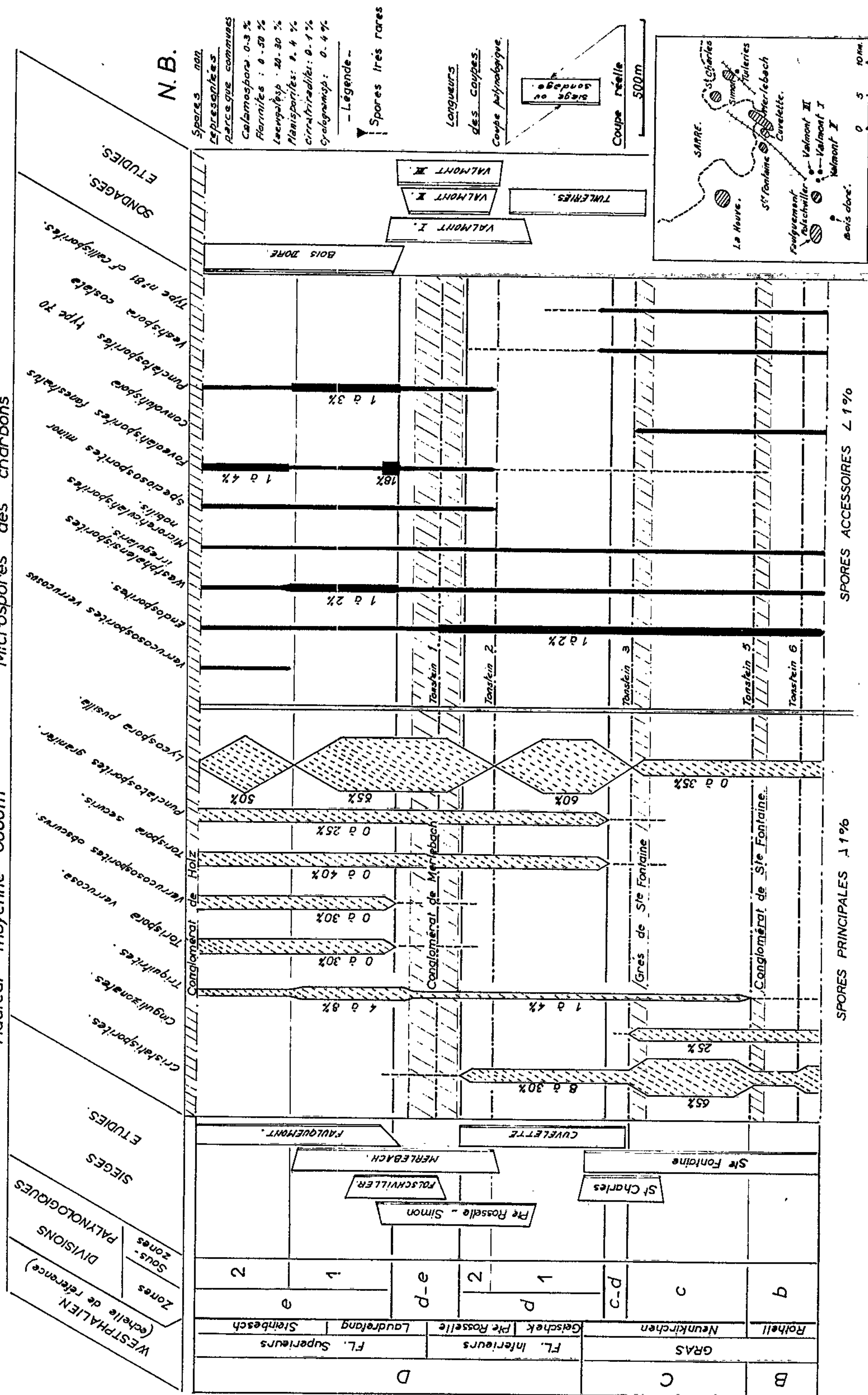
Plus haut la zone *d-e* qui correspond au conglomérat de Merlebach et au tonstein 3 voit la fin des *Densosporites* (*Cristatisporites*) et l'apparition de monoletes ornementées, *Torispora verrucosa* et *Verrucososporites obscurus.*

D'autres phénomènes moins nombreux et moins convergents fournissent des lignes de partage secondaires :

Légende des microphotographies.

1.	*Microreticulatisporites nobilis.*	13.	*Cristatisporites* cf. *saarensis.*
2.	*Foveolatisporites quæsitus.*	14-15.	*Densosporites* (*Cingulizonates*).
3.	*Foveolatisporites fenestratus.*	16-17.	*Westphalensisporites irregularis.*
4.	*Vestispora.*	18.	Type n° 81 cf. *Callisporites* (*in part.*).
5.	cf. *Convolutispora.*	19-20.	*Punctatosporites granifer.*
6.	*Triquitrites pulvinatus.*	21.	*Verrucososporites obscurus.*
7.	*Triquitrites* cf. *exceptus.*	22.	*Torispora lævigata.*
8.	*Lycospora* (sect. *bizonaria*).	23 à 25.	*Torispora securis.*
9.	*Lycospora brevis.*	26-27.	*Torispora verrucosa.*
10.	*Lycospora pusilla.*	28.	*Speciososporites minor.*
11-12.	*Cristatisporites* (*D. solaris*).	29.	*Endosporites ornatus.*


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
x 29
MICROSPORES DU HOUILLER
DE
LORRAINE
x: 50
50



COUPE PALYNOLOGIQUE DU WESTPHALIEN DU HOUILLER DE LORRAINE
Hauteur moyenne 3000m
Microspores des charbons
N.B.
SPORES ACCESSOIRES ∠1%
SPORES PRINCIPALES ∠1%
WESTPHALIEN (échelle de référence)
DIVISIONS PALYNOLOGIQUES
Zones
Sous-zones
SIÈGES
ÉTUDIÉS
SONDAGES ÉTUDIÉS
Conglomérat de Holz
Conglomérat de Merlebach
Grès de Ste Fontaine
Conglomérat de Ste Fontaine
Tonstein 1
Tonstein 2
Tonstein 3
Tonstein 5
Tonstein 6
FL. Supérieurs
FL. Inférieurs
GRAS
D
C
B

— le passage de *b* à *c* qui n'est marqué que par l'apparition du genre *Torispora*;

— le passage de d_1 à d_2 qui ne se marque que par l'apparition de spores accessoires; *Speciososporites minor*, *Punctatosporites* type nº 70 et *Foveolatisporites fenestratus* dont la présence à l'état de traces remonte à la partie *b*;

— le passage e_1 à e_2 qui est marqué par des faits d'ordre quantitatif et par le début de l'espèce *Verrucososporites verrucosus* qui s'épanouira surtout au Stéphanien.

Sur la base des données sporologiques la subdivision obtenue diffère sur deux points de l'échelle stratigraphique classique :

a. notre zone *c-d* est un peu plus basse que la limite Westphalien C-Westphalien D;

b. nous divisons le Westphalien D en deux parties, les phénomènes observés dans la zone de transition *d-e* étant pratiquement les plus importants de tous ceux qui sont relevés à l'heure actuelle dans le domaine de la palynologie du Houiller lorrain.

L'étude de la partie stéphanienne du bassin, actuellement en cours, permettra de dire si la zone *e* est une zone de transition ou une zone encore nettement westphalienne.

Nos zones, étant palynologiques, sont donc des biozones, mais leurs limites correspondent en plusieurs points à des phénomènes sédimentologiques; présence de grès et conglomérats, passage de bancs de tonsteins. Notre étude se poursuit, à la fois vers le haut et vers le bas, elle intégrera en outre, au moment de son achèvement, les données fournies par l'étude des mégaspores.

En dehors des progrès obtenus dans la connaissance de la stratigraphie du bassin lorrain des précisions intéressantes ont été apportées sur la position respective des sièges étudiés et sur celle de certains sondages.

(1) Avec la collaboration technique de J. Girardeau et F. Trolart.

(*Laboratoire de palynologie du C.E.R.C.H.A.R., Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Variations de l'humidité spécifique dans la troposphère*. Note (*) de M. **René Emsalem**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Présentation d'une formule reliant l'humidité spécifique et la température d'un élément de volume évoluant à chaleur constante et tenant un stock d'eau fixe.

Nous étudions les variations de l'humidité spécifique H_s au cours d'une évolution adiabatique où le stock d'eau transporté, gaz et non-gaz, reste fixe : la masse des condensations comprises dans l'élément de volume n'est empruntée qu'à ce stock, et inversement les quantités éventuellement évaporées lui font retour.

L'hypothèse adiabatique, appliquée à 1 g du mélange, s'écrit, pour une transformation élémentaire réversible :

$$0 = p\,\Delta v + J c_v \Delta T - J l \Delta H_s$$

(Δv, variation du volume spécifique; ΔT, variation de température absolue concomitante; c_v, chaleur spécifique de l'air sec à volume constant; l, chaleur latente de vaporisation par rapport à la phase convenable de l'eau condensée; J, équivalent mécanique de la calorie; p, pression du mélange). H_s, masse de vapeur d'eau contenue dans l'unité de masse de l'air, est un nombre, voisin de $(5/8)p_v/p$ quand p_v, tension actuelle de la vapeur dans les parties gazeuses du système, est faible devant p (5/8 est la valeur approchée du rapport des constantes r et r' des équations d'état relatives à l'unité de masse de l'air sec et de la vapeur d'eau). On néglige la chaleur acquise ou perdue par la vapeur et par l'eau condensée, la masse de celle-ci, n'étant, comme il résulte des mesures, que de l'ordre de 0,5 g/m³, dans un nuage qui ne précipite pas ([1]), et l'on suppose réalisé l'équilibre thermique au sein de la particule. Après différenciation de l'équation d'état applicable à l'air $pv = rT$, et se servant de la relation $r/J = c_p - c_v$ (c_p, chaleur spécifique de l'air sec à pression constante), on a, en notation différentielle :

$$\frac{J c_p}{T} - \frac{r}{p}\frac{dp}{dT} - \frac{J l}{T}\frac{dH_s}{dT} = 0. \tag{1}$$

Faisant intervenir l'humidité relative H_r, égale à 100 fois l'état hygrométrique des fractions sèches du système ($H_r = 100\,p_v/p_s$; p_s, tension maximale de la vapeur d'eau), on calcule la dérivée logarithmique $(1/p)\,dp/dT$ à partir de la relation presque immédiate

$$p \sim \frac{r}{100\,r'} H_r p_s \frac{1}{H_s}.$$

La dérivée $(1/p_s)\,dp_s/dT$ se déduit de l'équation de Clapeyron, écrite loin du point critique, où la vapeur saturante est assimilée à un gaz parfait

$(1/p_s)dp_s/dT = (J/r')l/T^2)$. Tous calculs faits, on obtient, d'après (1) :

$$(2)\qquad \frac{dH_s}{dT} = \frac{\frac{1}{T}\left(\frac{r}{r'}\frac{l}{T} - c_p\right) + \frac{r}{J}\frac{1}{H_r}\frac{dH_r}{dT}}{\frac{r}{J}\frac{1}{H_s} - \frac{l}{T}}.$$

Quand il n'y a pas d'apport extérieur d'eau, la variation totale de H_s au cours d'une transformation, $\int_{T_1}^{T_2}(dH_s/dT)\,dT$, doit être égale, dans le cadre des hypothèses, à la variation, changée de signe, de la quantité d'eau condensée, $C_d(T_2) - C_d(T_1)$, tenue dans l'élément en mouvement, et rapportée à l'unité de masse.

Hors de cette hypothèse, de façon générale, on a

$$[H_s]_{T_1}^{T_2} + [C_d]_{T_1}^{T_2} = [D]_{T_1}^{T_2},$$

ce dernier symbole désignant l'apport algébrique en eau, sous toute phase, par diffusion ou non, pour l'unité de masse de l'élément. Dans les hypothèses, c'est $(\Delta C_d/\Delta T)$ qui détermine le problème, en faisant connaître, grâce à (1), $(\Delta p/\Delta T)$, et, grâce à (2), $(\Delta H_r/\Delta T)$.

Bien que l'analyse synoptique ne procure pas $(\Delta C_d/\Delta T)$, elle peut donner, par calcul approché, les valeurs de $(\Delta H_s/\Delta T)$ et de $(\Delta H_r/\Delta T)$. Si, d'autre part, le calcul de $(\Delta H_s/\Delta T)$ au moyen de (2) et de $(\Delta H_r/\Delta T)$ fournit un résultat identifiable à la première valeur de $(\Delta H_s/\Delta T)$, on admettra que : $\Delta D = 0$.

Le dénominateur de (2) est positif dans la troposphère, où, dans tous les cas $H_s < (r/J)T/l$. L'inégalité, en effet, est satisfaite si :

$$p_v < \frac{8}{5}\frac{r}{J}p\frac{T}{l} \sim 0{,}11\,p\frac{T}{l}$$

et, comme $p_v \leq p_s$, il suffit de vérifier que $p_s < 0{,}11\,p(T/l)$. Il en est ainsi, déjà, près du sol, et ensuite, p_s diminue beaucoup plus vite que le second membre. On peut prendre par exemple, successivement : $p = 1000$ mb, $T = 303$; $p = 900$ mb, $T = 293$; $p = 700$ mb, $T = 278$; $p = 500$ mb, $T = 263$; $p = 400$ mb, $T = 253$; ce qui donne, respectivement [2] : $42{,}4 < 57{,}6$; $23{,}4 < 49{,}5$; $8{,}72 < 36$; $2{,}86 < 24$; $1{,}25 < 16{,}3$ (ici, on choisit pour l la chaleur latente de sublimation). Dans le numérateur de (2), $(r/r')l/T - c_p > 0$, car, toujours $T < (r/r')l/c_p - 2{,}60\,l$, l étant de l'ordre de 600.

Pour que $dH_s/dT = 0$ (condensations nulles), il faut que le numérateur de (2) soit nul, d'où

$$(3)\qquad \frac{dH_r}{dT} = \frac{J}{r}\frac{H_r}{T}\left(c_p - \frac{r}{r'}\frac{l}{T}\right),$$

expression qu'on vient de montrer toujours négative. H_r est alors fonction décroissante de T. L'intégration se fait aisément en partant de

$(1/H_r)(dH_r/dT)$ et en regardant l comme une fonction linéaire décroissante de T ($l = a - b$T). On trouve

$$(4) \qquad \frac{H_r}{(H_r)_0}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{J\left(\frac{c_p}{r}+\frac{b}{r'}\right)} = e^{\frac{Ja}{r'}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}.$$

Si $dH_r/dT = 0$, ce qui se réalise en particulier à saturation, quand $H_r = 100$ dans toute la particule, mais qui signifie en général que, pendant la transformation $p_v(T) \propto p_1(T)$, (2) se réduit à

$$(5) \qquad \frac{dH_s}{dT} = \frac{\frac{1}{T}\left(\frac{r}{r'}\frac{l}{T} - c_p\right)}{\frac{r}{J}\frac{1}{H_s} - \frac{l}{T}}.$$

L'expression étant positive, H_s est une fonction croissante de T. Une prochaine publication montrera, par un exemple de calcul synoptique, comment l'application de la formule (2) peut aider à prouver d'éventuels échanges d'eau de la particule avec l'environnement.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) H. G. HOUGHTON in *Compendium of Meteorology* (*On the Physics of Clouds and Precipitation*), Boston, 1951, p. 165-181.

(2) Les valeurs de p_s et de l peuvent être tirées des *Smithsonian Met. Tables* (6e éd. rév., Washington, 1958, tableaux 94 et 92).

HYDROLOGIE. — *Sur l'analyse des hydrogrammes.*
Note (*) de M. **Enzo Levi**, transmise par M. Léopold Escande.

Pour l'étude du régime des débits des cours d'eau on part des hydrogrammes, c'est-à-dire des courbes $y(t)$ des débits y en fonction du temps t, mesurés dans les stations de jaugeage. Si l'hydrogramme résulte d'une averse isolée tombée sur le bassin versant, son aspect sera une courbe typique en cloche dissymétrique, qu'on appelle *hydrogramme simple*; en général les hydrogrammes sont composés de façon tout à fait irrégulière, par une somme d'hydrogrammes simples, suivant la superposition des écoulements qui résulte des averses successives. Dans la *méthode de l'hydrogramme unitaire* (1), on utilise, parmi toutes les données hydrographiques, seulement les hydrogrammes simples résultant d'averses isolées, qui entre autres défauts ont celui de correspondre à des conditions saisonnières tout à fait spéciales. Si l'on veut prévoir l'hydrogramme du ruissellement par cette méthode, on doit s'aider en outre par les hyétogrammes des averses reçues par le bassin, dont la quantité, le degré de précision et la localisation topographique ne sont généralement pas suffisants pour une information intégrale, bien corrélationnée avec les courbes de débit.

L'hydrogramme total contient implicitement toute l'histoire du régime des débits du rivage dans la station; et s'il était possible de le décomposer en ses composantes simples, on obtiendrait une information d'une grande valeur statistique sur la distribution temporelle des averses et des intensités de ruissellement du bassin. L'hypothèse fondamentale de la méthode de l'hydrogramme unitaire consiste dans l'admission, due à Sherman, que sur un bassin donné, tous les hydrogrammes en cloche résultant d'averses uniformes de même durée sont des *courbes affines*, c'est-à-dire qu'ils ont le même temps de base (durée totale du ruissellement) et ordonnées proportionnelles (2). Nous allons montrer que, si nous étendons cette hypothèse, en supposant qu'elle soit valable pour une averse quelconque (ce qui est vrai avec une bonne approximation pour des *bassins d'étendue moyenne*, suffisamment grands pour que la durée de l'averse soit négligeable en comparaison de celle du ruissellement superficiel, et en même temps suffisamment réduits pour que l'averse puisse toujours se considérer répandue uniformément sur le bassin), il est bien possible de concevoir une méthode pour déterminer les caractéristiques des composantes simples d'un hydrogramme complexe.

Soit $y = F(t)$ l'hydrogramme complexe qu'on veut analyser, que nous supposerons être le résultat de la somme de n hydrogrammes simples, commençant respectivement aux instants $t_1, t_2, \ldots, t_n$, et avec les ordonnées maximales $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$. Soit $y = H_0(t)$ l'équation d'un hydrogramme simple commençant à $t = 0$ et avec ordonnée maximale 1, $y = H_i(t)$

celle d'un hydrogramme identique à l'intérieur, mais commençant à l'instant $t = t_i$ ($i = 1, 2, \ldots, n$).

On peut écrire évidemment

$$H_i(t - t_i) = H_0(t) \tag{1}$$

et, pour l'affinité des composantes,

$$F(t) = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i H_i(t). \tag{2}$$

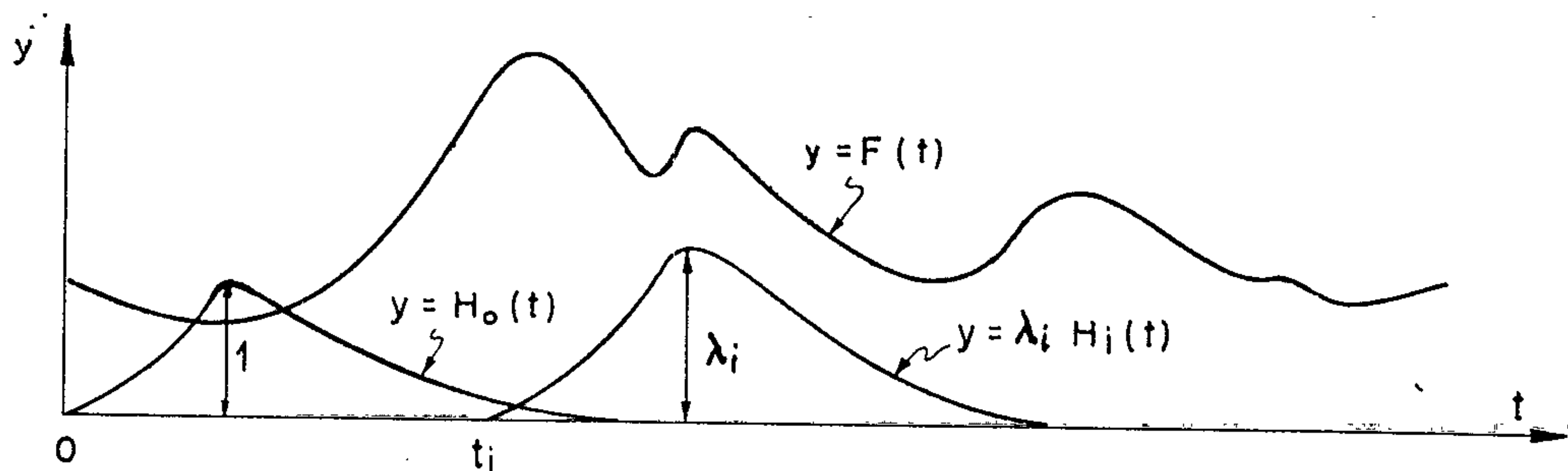


Fig. 1.

En transformant (1) par la transformation de Laplace, on obtient pour une propriété très connue [3]

$$\mathcal{L}(H_i) = e^{-t_i s} \mathcal{L}(H_0)$$

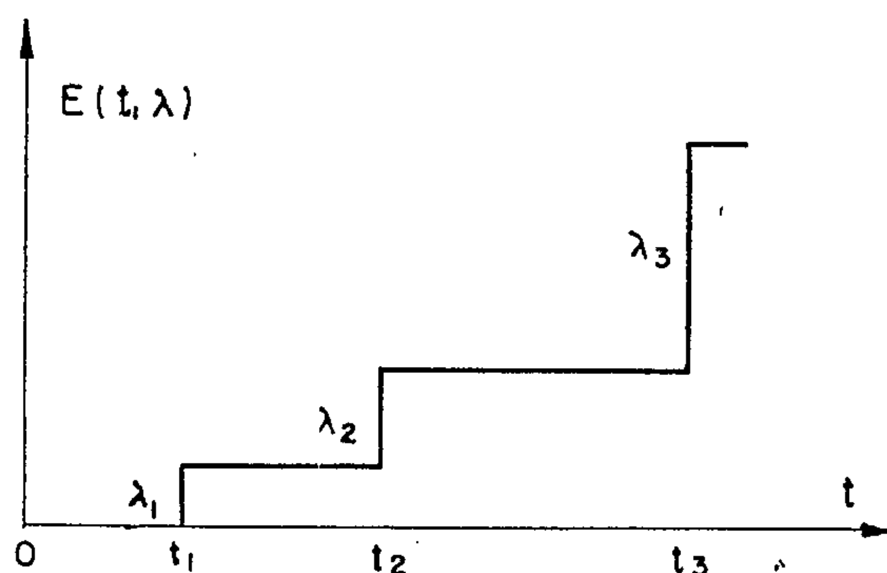


Fig. 2.

et donc la transformée de (2) est

$$\mathcal{L}(F) = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i e^{-t_i s} \mathcal{L}(H_0),$$

c'est-à-dire

$$\frac{\mathcal{L}(F)}{s\mathcal{L}(H_0)} = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^{n} \lambda_i e^{-t_i s}.$$

Il s'ensuit [4] que la fonction $\mathcal{L}(F)/s\,\mathcal{L}(H_0)$ est la transformée de la fonction en échelle $E(t, \lambda)$ dont les échelons, de hauteur $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$, ont les abscisses $t_1, t_2, \ldots, t_n$ respectivement.

L'analyse d'un hydrogramme complexe peut donc se réaliser comme il suit :

1° Calculer la transformée de Laplace $\mathcal{L}$ (F) de l'hydrogramme donné.

2° Déduire, des hydrogrammes disponibles d'écoulements isolés, la courbe $y = H_0(t)$ et calculer la transformée $\mathcal{L}(H_0)$.

3° Calculer la fonction $\mathcal{L}(F)/s\,\mathcal{L}(H_0)$.

4° En antitransformant cette dernière fonction, on doit obtenir une fonction échelonnée E (t, λ), qui nous donnera l'instant initial et le débit maximal de chaque composante simple.

Dans la pratique, les échelons de l'antitransformée ne seront pas tout à fait réguliers, du fait de l'approximation des hypothèses; cependant ils donneront dans bien des cas l'information désirée avec une bonne approximation.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) *Voir* par exemple G. RÉMÉNIÉRAS, *L'Hydrologie de l'Ingénieur*, Eyrolles, Paris, 1960, p. 338-361.

(2) *Voir* G. RÉMÉNIÉRAS, *loc. cit.*, p. 339.

(3) *Voir* par exemple V. R. CHURCHILL, *Operational Mathematics*, Mc Graw-Hill, New-York, 1958, p. 23.

(4) *Voir* par exemple V. R. CHURCHILL, *loc. cit.*, p. 6.

OCÉANOGRAPHIE. — *De l'utilisation du « mud penetrator » dans les études des sédiments immergés superficiels.* Note (*) de MM. **Jacques Bergeron**, **Olivier Leenhardt** et **Claude Veysseyre**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Le « *mud penetrator* », émetteur-récepteur d'ondes élastiques, permet de détecter des réflecteurs situés dans la masse des sédiments superficiels. Une étude des fonds de l'étang de Thau montre que, dans ce cas particulier, les réflecteurs sont liés à des couches plus grossières interstratifiées au milieu de vases.

Le « *mud penetrator* », mis au point par M. H. Edgerton, est une adaptation du « *pinger* » ou source autonome d'ultrasons. A la différence des écho-sondeurs conventionnels, il permet d'enregistrer non seulement la réflexion sur le fond, mais aussi sur des « miroirs » plus profonds, situés sous la surface du sédiment. Le « *mud penetrator* » se compose d'un système électronique d'émission, d'un transducteur E. D. O. modifié, d'un amplificateur et d'un enregistreur Alden dont la bande est large de 12 cm. Il émet des trains d'ondes élastiques d'une fréquence de 12 kHz et d'une durée inférieure à 0,5 ms. L'impulsion élastique peut, théoriquement, pénétrer de plusieurs mètres dans les sédiments.

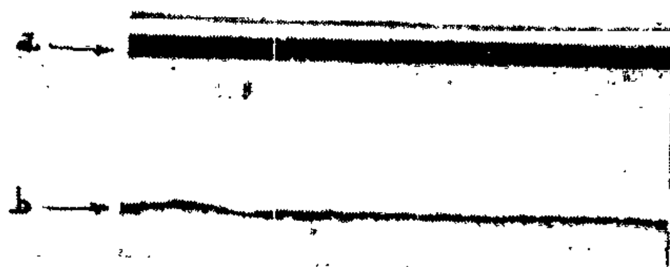


Fig. 1. — Région sans réflecteur.
(*a*) Surface de l'eau.
(*b*) Surface des sédiments.

Nous avons expérimenté cet appareil dans le cadre d'une étude sédimentologique de l'étang de Thau. La plupart des coupes effectuées révèlent l'existence de réflecteurs : elles nous ont permis de distinguer trois types structuraux de sub-surface :

1° des régions sans réflecteur (*fig.* 1);

2° des régions présentant un seul réflecteur (*fig.* 2);

3° des régions où apparaît une véritable stratification résultant de la présence de plusieurs réflecteurs (*fig.* 3).

Des carottages de contrôle implantés en fonction des enregistrements nous ont permis de préciser la nature de ces miroirs. Dans la plupart des cas, il s'agit d'une augmentation brutale de la teneur en débris grossiers du sédiment.

Ainsi le carottage C_1 contrôlant l'enregistrement de la figure 4 a montré :

a. une première couche plus grossière située entre 30 et 40 cm en dessous du sommet de la carotte. Cette couche contient 12 % environ de débris grossiers ($> 40\,\mu$), tandis que le sédiment sus-jacent n'en comporte que 4 %. Sur l'enregistrement on localise un réflecteur situé à 37 cm du fond (*fig.* 5);

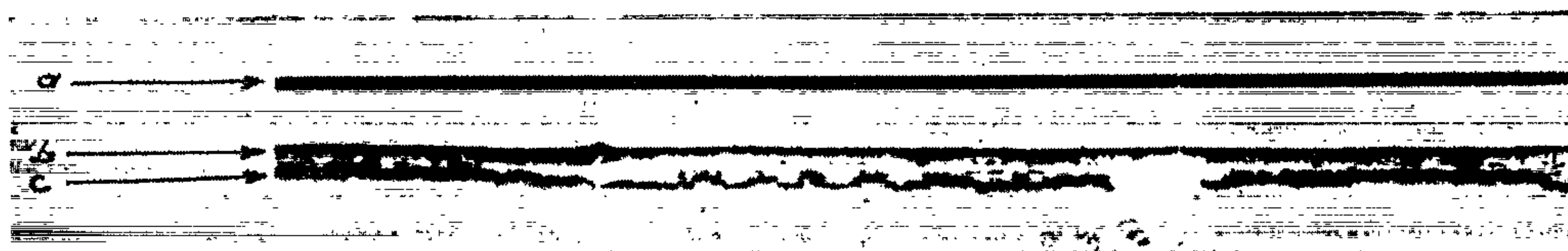


Fig. 2. — Région présentant un seul réflecteur.
(*a*) Surface de l'eau.
(*b*) Surface des sédiments.
(*c*) Réflecteur situé dans la masse des sédiments.

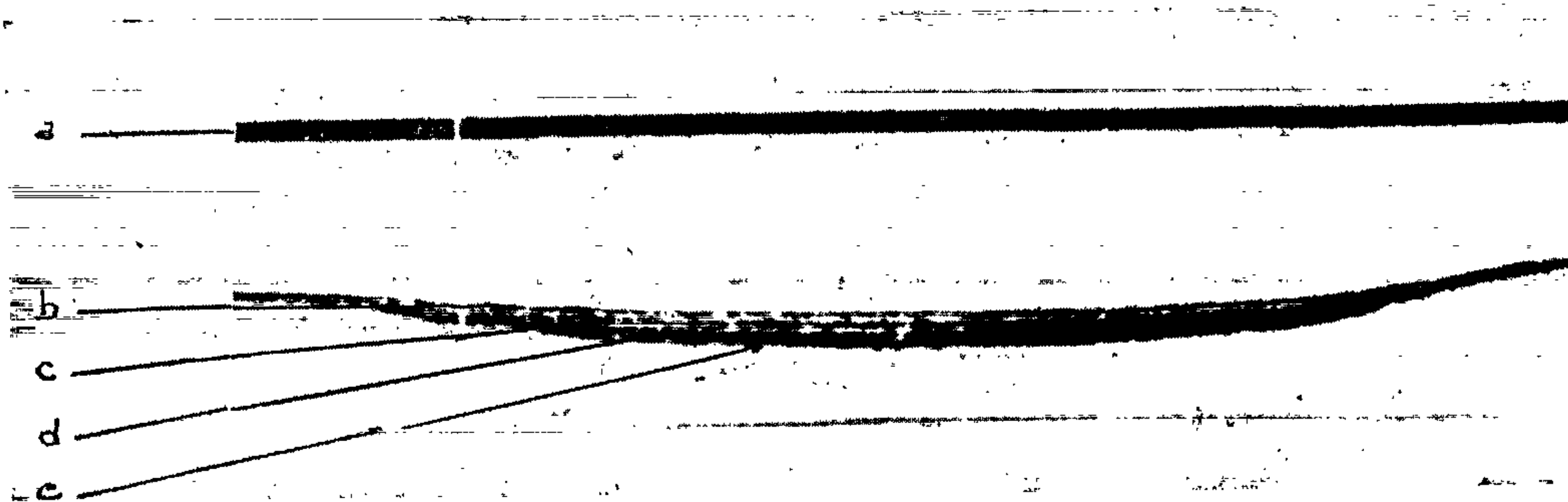


Fig. 3. — Région présentant plusieurs réflecteurs internes : *c*, *d*, *e*.
(*a*) Surface de l'eau.
(*b*) Surface des sédiments.

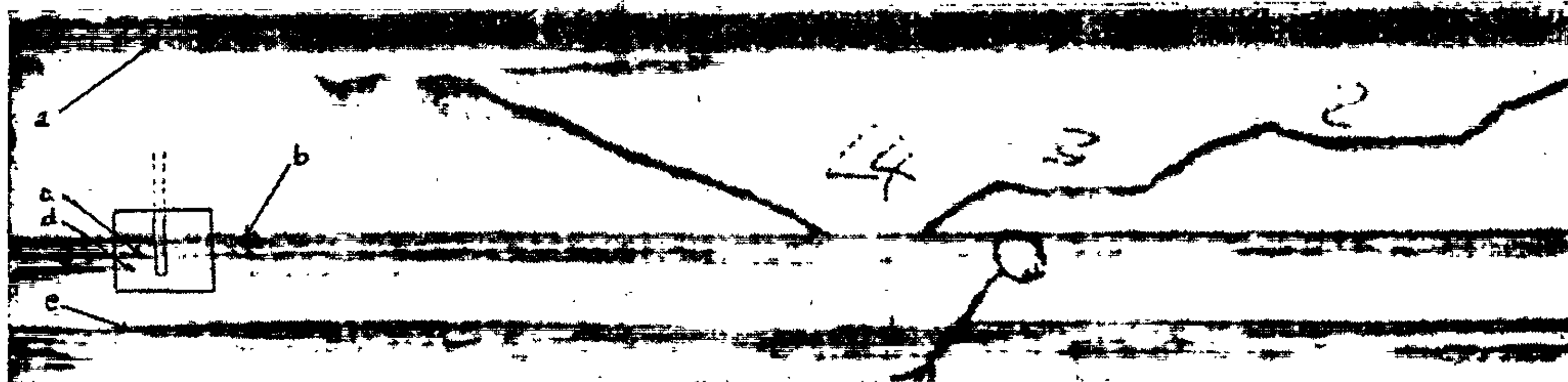


Fig. 4. — Position structurale de la carotte décrite dans le texte. Les réflecteurs *c* et *d* ont été atteints par le carottage et correspondent à des passées grossières. Le réflecteur *c* est situé trop profondément, il est absent de la carotte.
(*a*) Surface de l'eau.
(*b*) Surface du sédiment.
2, 3 et 4, artéfacts d'étalonnage de l'appareil.

b. une deuxième couche grossière située entre 50 et 60 cm au-dessous du sommet de la carotte. Cette couche contient 21 % de débris grossiers contre 14 % pour le sédiment sus-jacent. Sur l'enregistrement on localise un miroir de réflexion situé à 55 cm sous le fond.

Cet accroissement des clastiques grossiers est essentiellement lié à une augmentation brutale des débris de coquilles indiquant un changement dans les conditions de sédimentation. Nous avons retrouvé toute une série

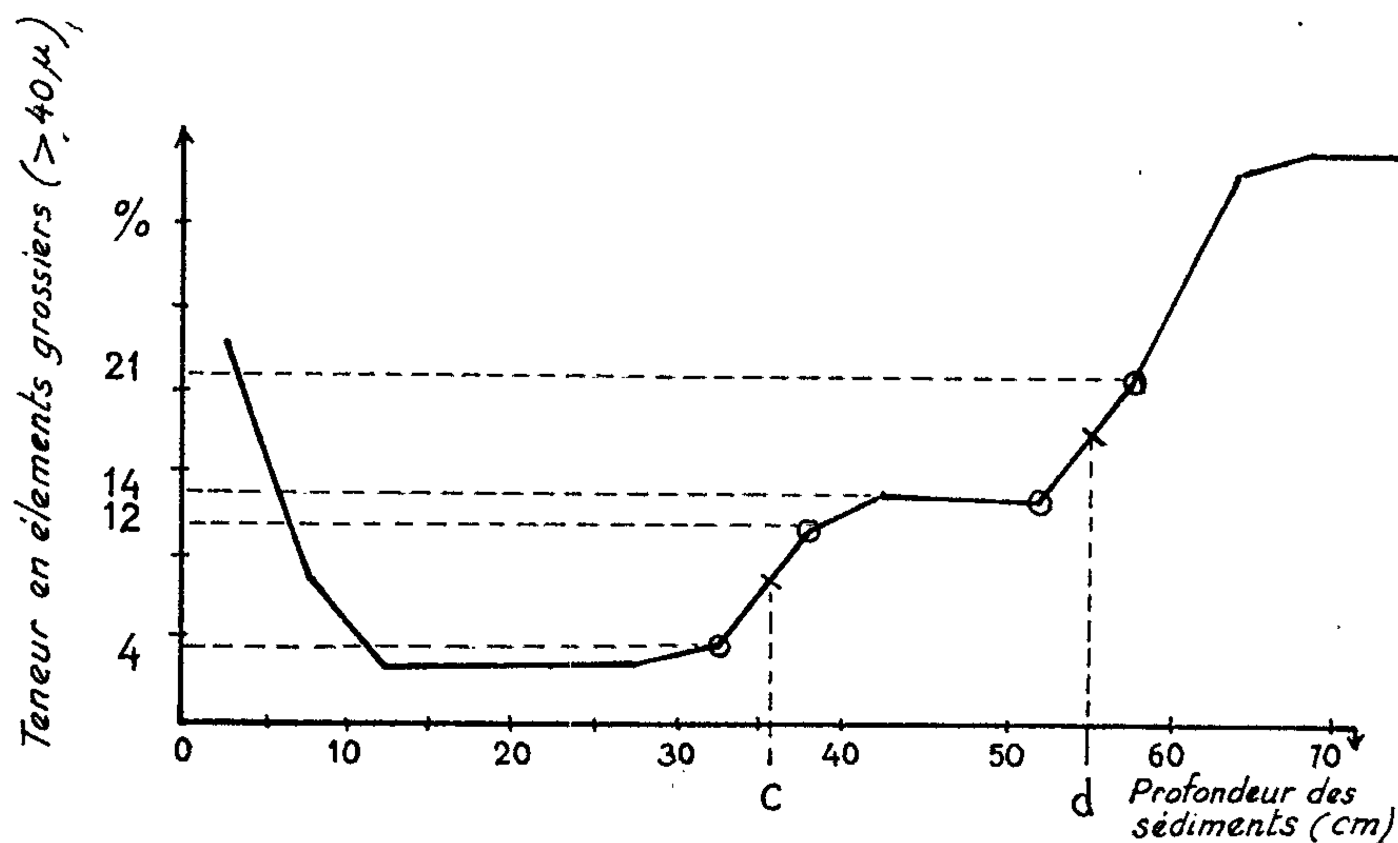


Fig. 5.

de correspondances analogues entre des réflecteurs et des horizons grossiers situés au milieu de sédiments plus fins.

Ainsi l'analyse granulométrique des carottes confirme les indications données par le « *mud penetrator* ». Il semble toutefois que ses performances soient relativement restreintes, il est rare d'obtenir des réflexions sous plus de 5 m de sédiments. En outre, l'utilisation du « *mud penetrator* » n'est possible que pour des profondeurs d'eau n'excédant pas 50 m.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) H. E. Edgerton et O. Leenhardt, *Expériences de sondages élastiques du fond de la mer* (*Rapp. Comm. int. Mer. Médit.*, 1962) (sous presse).

(*Laboratoire de Géologie dynamique, Sorbonne, Paris* et *Musée océanographique, Monaco.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Évolution récente en France de l'activité spécifique du carbone de l'air.* Note (*) de Mmes **Concèle Léger**, **Georgette Delibrias** et M. **Jacques Labeyrie**, transmise par M. Francis Perrin.

On indique les variations récentes, provoquées par les explosions atomiques, de la concentration de ^{14}C dans le carbone atmosphérique. En décembre 1962, l'activité mesurée atteint une valeur supérieure de 60 % à la valeur normale de l'époque préatomique. Parallèlement, les mesures de l'activité spécifique du carbone d'origine végétale ont permis d'observer ces mêmes variations intégrées sur quatre à cinq mois de l'année et d'obtenir ainsi une valeur moyenne.

Le carbone contenu dans le gaz carbonique de l'air présente jusqu'en 1950 une radioactivité β, naturelle, constante, dont la valeur en première approximation est de 6.10^{-12} Ci par gramme de carbone.

Cette activité est due à la présence de l'isotope ^{14}C, formé par l'action des neutrons secondaires du rayonnement cosmique sur les noyaux d'azote de l'air.



$$^{14}_{7}N + n^{1}_{0} \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H.$$

Par suite des nombreuses explosions nucléaires qui ont eu lieu depuis 1950, on constate depuis quelques années une évolution croissante de la concentration de ^{14}C dans le carbone atmosphérique.

Afin de suivre cette évolution en France, des prélèvements d'une durée de 10 jours environ sont effectués régulièrement depuis 1960 à la station C. N. R. S. du Val-Joyeux : le gaz carbonique contenu dans un volume déterminé d'air est collecté en totalité par passage à travers une série de solutions de baryte. Parallèlement, on prélève depuis 1958 des pousses annuelles de végétaux dont le carbone est recueilli sous forme de CO_2 par combustion sous courant d'oxygène ([1]). Dans les deux cas, l'activité due au ^{14}C est ensuite mesurée dans un compteur proportionnel à CO_2 utilisé par ailleurs pour les « datages » archéologiques.

L'activité de référence correspondant à l'ère préatomique est mesurée sur la même installation. Le carbone provient alors d'un échantillon de pin Douglas dont on a prélevé les anneaux des années 1910 à 1930, et l'on effectue la correction relative à la décroissance de l'activité depuis cette période.

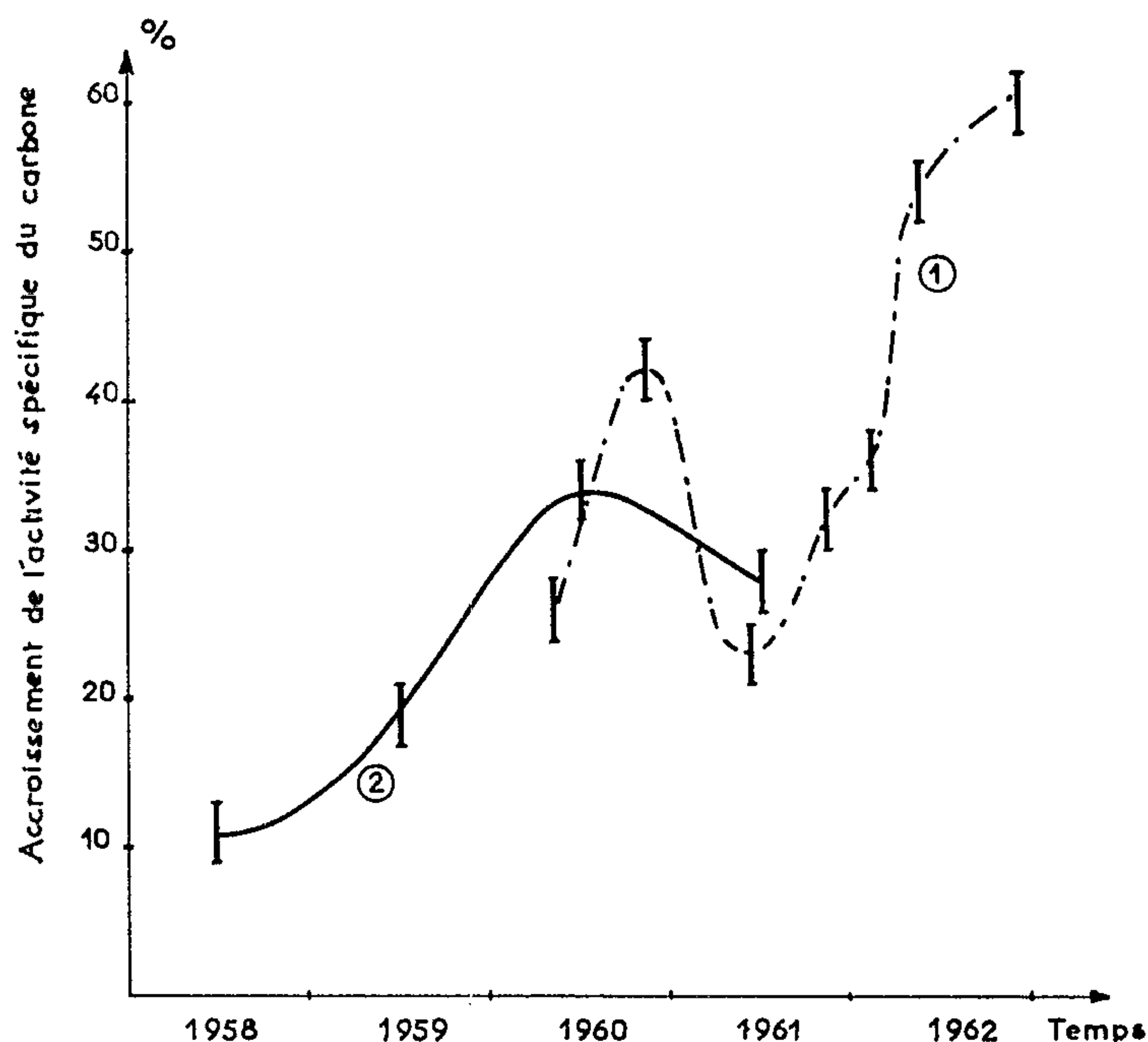
Les résultats obtenus jusqu'en décembre 1962 sont indiqués sur la figure ci-après.

Depuis 1958 l'activité spécifique du carbone atmosphérique croît de façon régulière jusqu'à la fin de l'année 1960 où elle atteint une valeur supérieure de 42 % à la valeur de référence.

Il s'amorce ensuite une décroissance qu'on peut expliquer par la cessation momentanée des essais d'armes nucléaires depuis novembre 1958 :

il n'y a plus d'apport de radiocarbone artificiel dans l'atmosphère, et les échanges entre le gaz carbonique de l'air et les bicarbonates dissous dans les eaux océaniques superficielles contribuent probablement à abaisser la teneur en ^{14}C de l'air. Celle-ci ne représente plus en mai 1961 que 123 % de la teneur normale.

Depuis le 1er septembre 1961, les explosions atomiques se succèdent à un rythme accéléré, explosions dont la puissance totale atteint en quelques mois une valeur comparable à celle des explosions antérieures à 1958. On constate alors que l'activité du carbone de l'air s'accroît très rapidement et l'augmentation est en octobre 1962 de l'ordre de 60 %.



Variation de l'activité spécifique du carbone en France.
(1) Carbone atmosphérique.
(2) Carbone d'origine végétale.

Si l'on compare cette évolution à celle de l'activité spécifique du carbone contenu dans les végétaux, on note un parallélisme constant, ce qui confirme par ailleurs les résultats précédents relatifs aux prélèvements fragmentaires du gaz carbonique de l'air. Cette deuxième série de mesures permet en effet d'observer des variations intégrées sur le temps de végétation active et d'obtenir ainsi des valeurs moyennes de l'accroissement d'activité.

Bien qu'on ne puisse pas évaluer avec précision la quantité de radiocarbone artificiel qui a été introduite jusqu'à présent dans l'atmosphère, on estime qu'elle serait de l'ordre de 1800 kg. Le contenu du réservoir atmosphérique en ^{14}C naturel étant de 850 kg, les accroissements d'activité observés semblent compatibles avec ces valeurs, étant donné qu'une

partie du radiocarbone artificiel produit est encore retenu dans la stratosphère.

Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs : Broecker ([2]) aux États-Unis, Godwin ([3]) en Angleterre, Mc Callum ([4]) au Canada, Tauber ([5]) au Danemark.

Les mesures d'activité spécifique du carbone ont été faites par Marie-Thérèse Guillier sur l'installation de « datage » du C. E. N. de Saclay.

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) C. Léger, M. T. Perquis et G. Delibrias, *B. I. S. T.*, 30, 1959, p. 1.

([2]) W. S. Broecker et E. A. Olson, *Science*, 131, 1960, p. 712.

([3]) H. Godwin et E. H. Willis, *Radiocarbon*, 3, 1961, p. 77.

([4]) Mc Callum et J. Wittenberg, *Radiocarbon*, 4, 1962, p. 71.

([5]) H. Tauber, *Conference on the use of radioisotopes*, Copenhague, septembre 1960.

(Service d'Électronique physique,
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

MYCOLOGIE. — *Le nombre des noyaux dans la spore et son intérêt pour la systématique des Discomycètes Operculés.* Note (*) de M. **Paul Berthet**, présentée par M. Roger Heim.

Ce caractère se révèle précieux pour la délimitation des familles, spécialement pour celles des Sarcoscyphacées, des Helvellacées et des Morchellacées.

Nous avons pensé utile de compléter nos observations précédentes [1] sur la répartition des noyaux dans les articles mycéliens des Discomycètes par l'étude de leur nombre dans la spore mûre. Voici nos résultats :

Sarcoscyphacées : *Cookeina sulcipes* (Berk.) Kuntze, *C. tricholoma* (Mont.) Kuntze, *Desmazierella acicola* Lib., *Phillipsia domingensis* Berk., *Plectania coccinea* (Scop. ex Fr.) Fuck., *Urnula craterium* (Schw.) Fr., *U. melastoma* (Sow.) Boud., *U. platensis* Speg., *Sarcosoma globosum* (Schmied.) Rehm. : spore mûre renfermant de nombreux noyaux (généralement plus de six).

Pithya vulgaris Fuck. et *Pseudoplectania nigrella* (Pers. ex Fr.) Fuck. : deux à quatre noyaux dans la spore mûre.

Humariacées : *Anthracobia melaloma* (Alb. et Schw.) Boud., *Caloscypha fulgens* (Pers.) Boud., *Cheilymenia stercorea* (Pers.) Boud., *Coprobia granulata* (Bull. ex Fr.) Boud., *Geopyxis carbonaria* (Alb. et Schw.) Sacc., *Octospora humosa* Fr., *Otidea alutacea* (Pers.) Massee, *O. concinna* (Pers.) Sacc., *O. onotica* (Pers.) Fuck., *O. umbrina* (Pers.) Bres., *Mycolachnea hemisphærica* (Wigg. ex Fr.) Maire, *Peziza aurantia* Fr. ex Pers., *P. rhenana* (Fuck.) Boud., *Pustularia cupularis* (L. ex Fr.) Fuck., *P. ochracea* Boud., *Scutellinia* sp., *Sepultaria sumneriana* (Cooke) Massee : spores mûres uninucléées. Cependant, chez le *Scutellinia* étudié, une faible proportion de spores sont binucléées avant leur projection.

Aleuriacées : *Aleuria amplissima* Boud., *A. asterigma* Vuill., *A. cerea* (Sow. ex Mérat) Fr., *A. micropus* (Pers.) Fr., *A. sylvestris* Boud., *A. umbrina* Boud., *A. vesiculosa* (Bull.) Fr., *Galactinia limosa* (Grelet) Le Gal e Romagnesi, *G. succosa* (Berk.) Cooke, *G. olivacea* Boud., *Pachyella depressa* (Phill.) Boud., *Plicaria trachycarpa* (Currey) Boud., *Sarcosphæra eximia* (Dur. et Lev.) Maire : spores mûres uninucléées.

Aleuria nivalis Heim et Rémy : un faible pourcentage de spores mûres sont uninucléées, la plupart ont de deux à dix noyaux.

Galactinia ampelina (Quel.) Boud. : toutes les spores mûres sont plurinucléées (jusqu'à une dizaine de noyaux).

Ascobolacées : *Ascobolus carbonarius* Karst., *A. furfuraceus* Pers. ex Fr., *Lasiobolus ciliatus* (Schmidt ex Fr.) Boud., *Pyronema omphalodes* (Bull. ex Saint-Amans) Fuck. : spores mûres uninucléées.

HELVELLACÉES : *Discina perlata* (Fr.) Fr., *Gyromitra curtipes* Fr., *Helvella albipes* Fuck., *H. crispa* Fr., *H. sulcata* Afz., *Leptopodia elastica* (Bull. ex Saint-Amans) Boud., *L. murina* Boud., *Macropodia macropus* (Pers. ex Fr.) Fuck., *Paxina leucomelas* (Pers.) O. Kuntze, *Physomitra esculenta* (Pers.) Boud., *P. infula* (Schæff. ex Fr.) Boud., *Wynnella auricula* (Schæff.) Boud. : toujours quatre noyaux dans la spore mûre.

MORCHELLACÉES : *Disciotis venosa* (Fr. ex Pers.) Boud., *Mitrophora semi-libera* (De Cand. ex Fr.) Lév., *Morchella costata* Vent., *M. esculenta* Pers. ex Saint-Amans, *Verpa bohemica* (Krombh.) Schröt. : spores mûres bourrées de noyaux (jusqu'à 30, et même plus de 50 chez la dernière espèce).

La famille des SARCOSCYPHACÉES est bien caractérisée par ses spores contenant plusieurs noyaux. Ce caractère s'ajoute à d'autres pour conférer à la famille une homogénéité particulièrement grande et la limiter nettement du côté des HUMARIACÉES. En particulier nous pouvons préciser l'appartenance à cette famille de *Desmazierella acicola* Lib., confirmant ainsi les vues de J. A. Nannfeldt et de Mme Le Gal.

La famille des HUMARIACÉES ne renferme que des espèces à spores uninucléées, de même que celle des ALEURIACÉES, dont les espèces à spores plurinucléées peuvent être considérées comme l'exception. Les ASCOBOLACÉES elles aussi possèdent des spores à un seul noyau.

Les HELVELLACÉES sont très bien définies par leurs spores à quatre noyaux. Ceci permet de confirmer les vues de R. Heim [2] et de Mme Le Gal [3] concernant l'appartenance à cette famille respectivement de *Wynnella auricula* et de *Discina perlata*. En revanche, on ne saurait suivre certains auteurs modernes en y incluant les genres *Otidea* et *Pustularia*, aux spores uninucléées.

Quant aux MORCHELLACÉES, elles sont bien caractérisées par la grande densité nucléaire de leur spores. Ce critère permet, d'une part de les séparer nettement des HELVELLACÉES, l'analogie de forme étant une pure convergence morphologique, et d'autre part de confirmer une fois de plus les idées de Mme Le Gal en y incluant le genre *Disciotis*, en dépit, également, de la forme de ses apothécies.

(*) Séance du 27 mai 1963.
(1) P. BERTHET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3855.
(2) R. HEIM, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 41, 1925, p. 442-451.
(3) Mme M. LE GAL, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 2e série, 1947, p. 73-297.

ALGOLOGIE. — *Sur quelques variations du cycle de développement dans la famille des Acrosiphoniacées.* Note (*) de M. **Sigurdur Jónsson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les résultats récemment obtenus à Héligoland par Kornmann sur la reproduction chez ces Algues sont interprétables d'après ceux obtenus auparavant à Roscoff.

Après l'établissement des cycles de développement dans les genres *Acrosiphonia* et *Spongomorpha* du littoral français [Jónsson ([1a]), ([1b]), ([1c])] [études en accord avec celles de Fan ([2]) faites sur une espèce du Pacifique nord], le problème a été repris pour les espèces d'Héligoland par Kornmann [([3a]) ([3b])].

Les observations de cet auteur confirment les nôtres sur un certain nombre de points; toutefois l'interprétation qu'il en donne, relative au cycle de ces Algues et à la distinction de ces deux genres, *Spongomorpha* et *Acrosiphonia*, ne nous paraît pas admissible.

En France, à Roscoff, les deux espèces étudiées, le *Spongomorpha lanosa* et l'*Acrosiphonia spinescens*, se reproduisent selon un cycle digénétique marqué par l'alternance de générations entre un gamétophyte filamenteux haploïde et un sporophyte coccoïde unicellulaire et endophyte. Ces sporophytes avaient été décrits respectivement sous les noms de *Chlorochytrium inclusum*, fréquent dans le *Polyides rotundus* qui est aussi l'Algue-support du *Spongomorpha lanosa*, et de *Codiolum petrocelidis* vivant dans le *Petrocelis cruenta*.

Le cycle du *S. lanosa* a pu être bouclé entièrement au laboratoire à partir de zoospores quadriflagellées issues d'endophytes du *Polyides*. Les deux tronçons du cycle ne présentent pas de reproduction accessoire. Le cycle se déroule selon son schéma fondamental. A Héligoland ce cycle a été confirmé par Kornmann, également à partir du *Chl. inclusum* vivant dans le *Polyides*. Mais cet auteur affirme avoir obtenu, en outre, le *S. lanosa* à partir d'endophytes du *Petrocelis Hennedyi*, qui sont connus à Héligoland sous le nom de *Codiolum petrocelidis*. Il apparaît donc que le sporophyte du *S. lanosa* vit à Héligoland dans deux hôtes différents, le *Polyides* et le *Petrocelis* et qu'il y a été confondu sous deux noms différents, le *Chl. inclusum* et le *Cod. petrocelidis*. Au contraire ce sporophyte n'a jamais été observé dans le *Petrocelis* du littoral français. L'endophyte qu'on y trouve représente par contre le sporophyte de l'*Acrosiphonia spinescens*. En effet, il a été établi à plusieurs reprises que ce sont bien les zoospores du *Codiolum petrocelidis* à Roscoff qui engendrent directement les générations gamétophytiques filamenteuses de l'*A. spinescens*. *Le nombre élevé de petits noyaux,* mis en évidence par des colorations nucléaires, dans chaque cellule chez

les plantules issues de zoospores du *Codiolum petrocelidis* écarte toute confusion avec les plantules du *Spongomorpha lanosa*, dont les cellules ne possèdent *qu'un seul noyau*, facilement observable sur le vivant. Dans la nature on trouve, en plus, fréquemment des *Acrosiphonia* poussant directement sur le thalle encroûtant du *Petrocelis*, mais jamais des *Spongomorpha* qui occupent un biotope différent sur le littoral français. En outre, les sporophytes des deux espèces ne fructifient pas simultanément et les plantules obtenues se comportent différemment en culture, en conditions identiques : celles issues du *Chl. inclusum* sont devenues fertiles au laboratoire, celles du *Cod. petrocelidis* sont toujours demeurées stériles. A Roscoff, ces deux sporophytes sont donc bien séparés dans l'espace et dans le temps.

Il est curieux de constater qu'on n'ait pas trouvé encore les sporophytes unicellulaires des deux espèces d'*Acrosiphonia*, actuellement étudiées à Héligoland : *A. arcta* (proche de l'*A. spinescens*) et *A. sonderi*. Contrairement à ce qui a été observé en Bretagne, le *Spongomorpha lanosa* vivrait à Héligoland en étroite association avec l'*Acrosiphonia arcta*, puisque Kornmann [3, 4] indique : « Im übrigen lässt sich in dem Material von Helgoland *Spongomorpha lanosa* mit grosser Regelmässigkeit an der Basis von *Acrosiphonia arcta* finden. »

Il serait donc possible que dans cette région les sporophytes de ces espèces puissent cohabiter aussi dans un même hôte, par exemple le *Petrocelis*. Des cultures entreprises à partir de tels endophytes pourraient faire commettre des erreurs graves. L'absence d'observations cytologiques et notamment le nombre de noyaux dans chaque cellule dans les plantes obtenues à partir des zoïdes d'endophytes du *Petrocelis* d'Héligoland est regrettable et laisse subsister un doute sur la nature spécifique des plantes obtenues.

Une particularité du cycle de reproduction de l'*A. spinescens* réside dans la possibilité du développement parthénogénétique des gamètes non fécondés. Ce développement qui, généralement, coexiste dans le même lot de culture avec celui des zygotes codioloïdes est néanmoins susceptible de fluctuations importantes qui semblent tenir directement à l'intensité des copulations des gamètes. Lorsque les copulations, chez cette espèce monoïque, sont *très actives*, on obtient, en culture, une grande abondance de zygotes codioloïdes, mais peu ou pas du tout de plantules parthénogénétiques, alors qu'en cas de copulations *faibles* ou *sporadiques* les cultures obtenues d'un même lot d'émission de gamètes, peuvent contenir tantôt un mélange de plantules parthénogénétiques et de zygotes codioloïdes, *tantôt exclusivement des plantules parthénogénétiques*. Cette inconstance dans les cultures obtenues pourrait expliquer pourquoi des zygotes codioloïdes n'ont pas été observés dans celles de l'*A. arcta* à Héligoland où les copulations se révèlent précisément sporadiques. Comme chez l'*A. sonderi*, également producteur de zoïdes biflagellés, mais dont les copulations n'ont pas été vues, les cultures ne renferment que des plantules filamenteuses.

L'affirmation, quelque peu contradictoire de Kornmann, concernant l'origine zygotique des individus filamenteux chez l'*A. arcta*, et non chez l'*A. sonderi*, de même que l'existence d'une suite de générations isomorphes chez ces Algues (isomorpher Generationsfolge), apparaît fort douteuse, d'autant plus que l'examen caryologique fait défaut. L'hypothèse d'un développement parthénogénétique d'un gamétophyte, comme il a été établi chez l'*A. spinescens*, est beaucoup plus plausible.

Dans l'état actuel de la connaissance il ne semble pas impossible par contre que le cycle digénétique hétéromorphe fondamental dans le genre *Acrosiphonia* puisse être perturbé par une dégradation sexuelle soit facultative, soit constante, et alors en rapport avec la répartition géographique comme c'est le cas chez diverses espèces d'*Urospora*, un autre genre de la famille des Acrosiphoniacées.

La proposition de Kornmann relative au regroupement des espèces à cycle dit isomorphe dans le genre *Acrosiphonia* et des espèces à cycle hétéromorphe dans celui du *Spongomorpha* repose donc encore sur une base beaucoup trop fragile pour être admise.

(*) Séance du 5 juin 1963.
([1a]) S. JÓNSSON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 835.
([1b]) S. JÓNSSON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1565.
([1c]) S. JÓNSSON, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 3, 1962, p. 25-230.
([2]) K. C. FAN, *Bull. Torrey Bot. Club*, 86, 1959, p. 1-12.
([3a]) P. KORNMANN, *Helgol. Wiss. Meeresunters.*, 7, 1961, p. 195-205.
([3b]) P. KORNMANN, *Helgol. Wiss. Meeresunters.*, 8, 1962, p. 219-242.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparative de certains mutants dépigmentés chez l'*Euglena gracilis *et chez d'autres Algues.* Note (*) de M[lle] **Marcelle Lefort**, présentée par M. Roger Heim.

Euglena gracilis var. *bacillaris* (Pringh.) est un Flagellé chlorophyllien photoautotrophe qui, sous l'action de divers agents physiques ou chimiques, peut subir de profondes altérations du système plastidial accompagnées d'une perte partielle ou totale de chlorophylle.

Nous ferons d'abord un bref rappel de l'infrastructure normale de l'appareil photosynthétique d'*Euglena gracilis* croissant à la lumière. Les chloroplastes (*fig.* 1), une dizaine environ, discoïdes ou allongés, limités par une double membrane contiennent une matrix granuleuse traversée par 10 à 45 couches denses lamellées de 27 à 210 mμ. Chaque couche correspond à la lamelle épaisse des anciens auteurs [1]; elle est en réalité composée d'un nombre variable de disques. Le nombre minimal de deux disques accolés donne l'image d'une triple structure dont la lamelle centrale de 120 Å environ est d'une épaisseur double de celle des deux lamelles latérales. C'est l'image qu'on obtient pour les couches lamellées qui traversent le pyrénoïde (*fig.* 2), mais dans le chloroplaste, on observe souvent cinq à six disques associés (*fig.* 1 et 3). Le chondriome abondant est généralement réparti entre la péllicule externe et les chloroplastes. Le stigma est constitué de granules denses d'astaxanthine groupées autour du goulet en dehors des chloroplastes (*fig.* 4).

Nous avons étudié quelques lignées mutantes d'*Euglena gracilis* obtenues soit par irradiation (ultraviolet, rayons X), soit par action de la chaleur ou de la streptomycine [8]. Parmi celles-ci, nous avons constaté trois types d'altérations plastidiales transmissibles chez *Euglena* par reproduction asexuée.

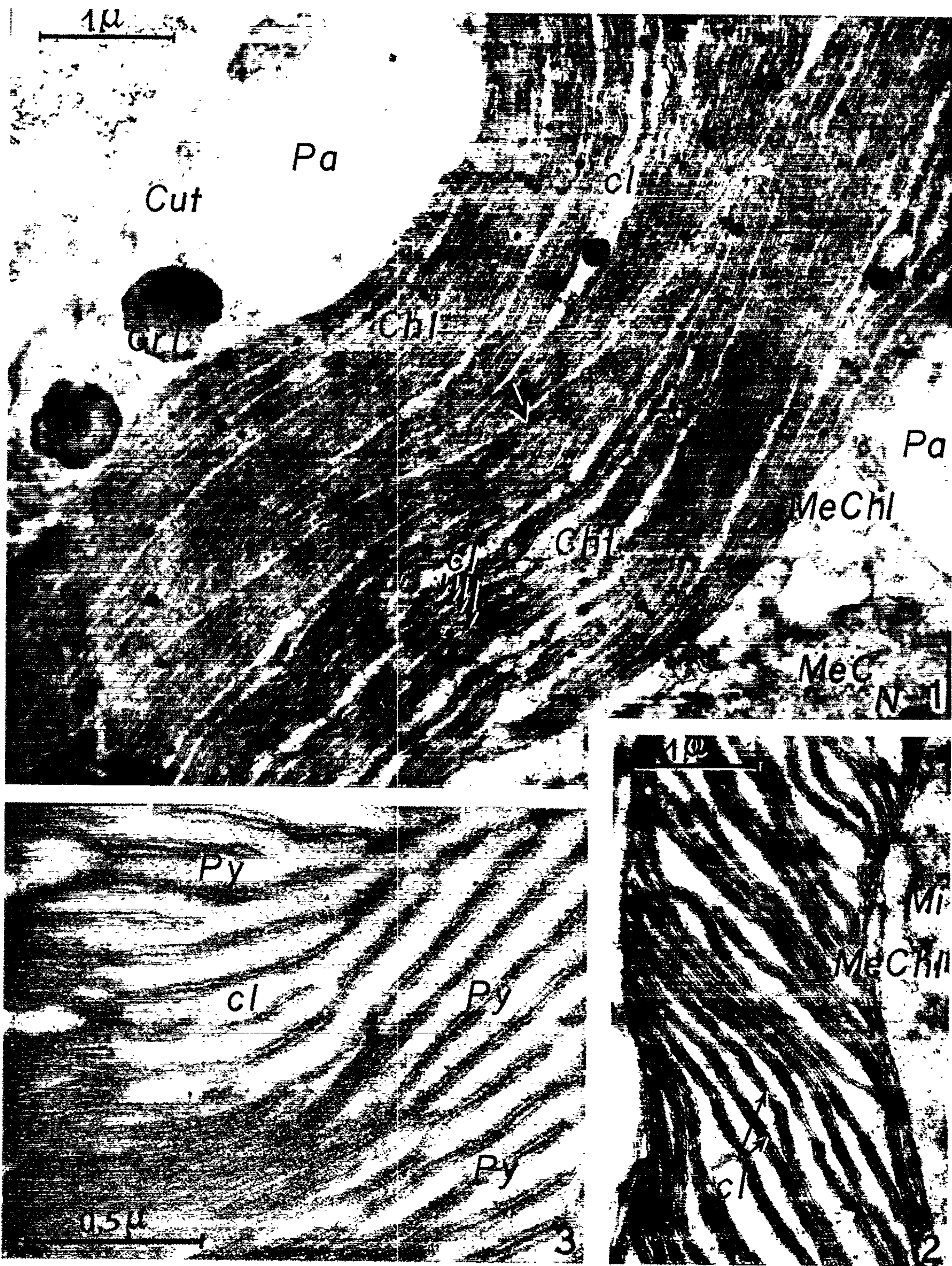
EXPLICATION DES FIGURES.

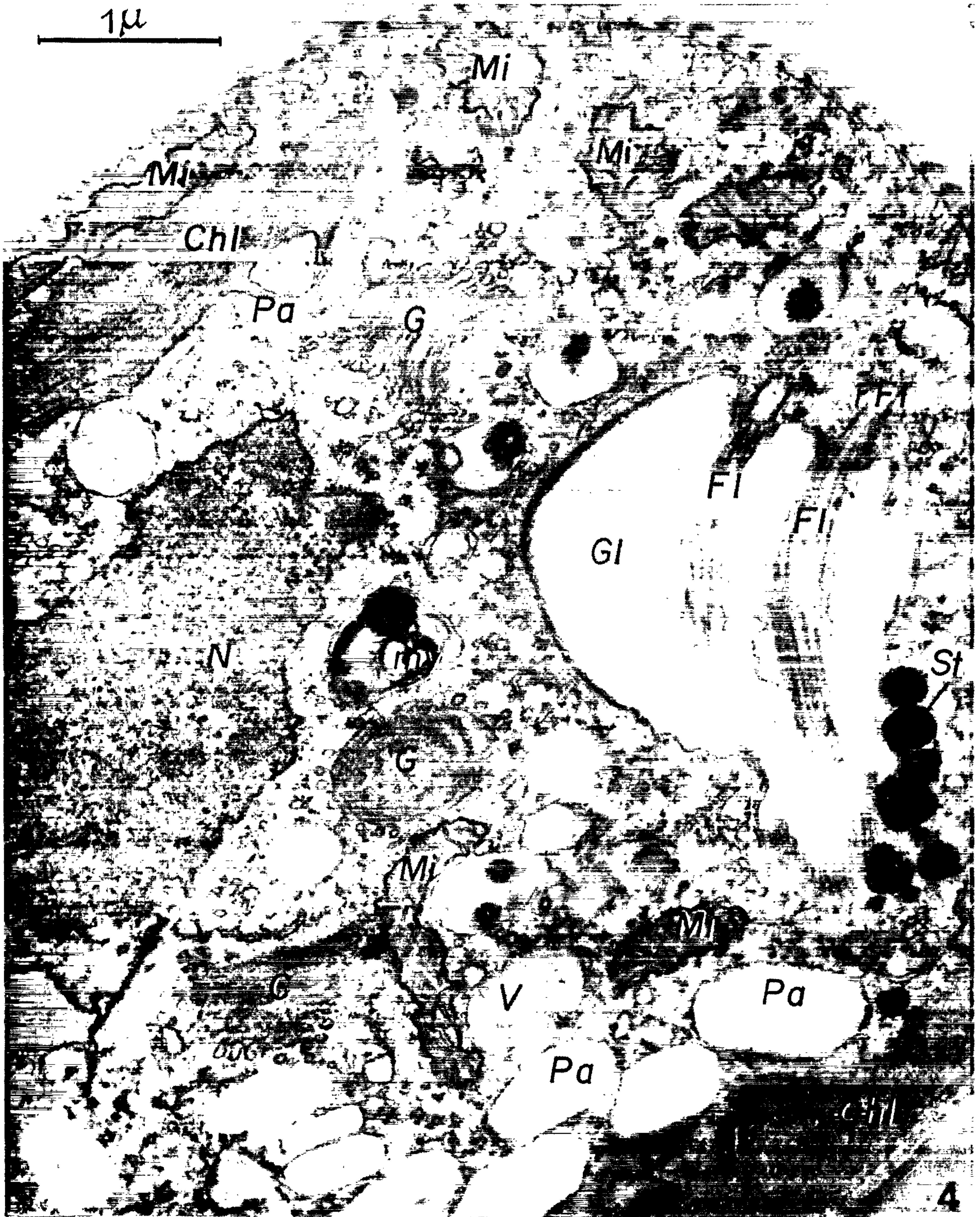
Fig. 1 (G × 21000). — Tétroxyde d'osmium; epon. Vue partielle d'*Euglena gracilis* var. *bacillaris* où les chloroplastes sont constituées d'une série de couches lamellées *Cl.* pressées les unes contre les autres et dont chacune est formée d'au moins trois disques. *Pa.*, paramylon et *Gl.*, granulations lipidiques. La flèche indique la zone de fission de deux chloroplastes.

Fig. 2 (G × 20 000). — Permanganate de potassium; araldite. La composition des couches lamellées est plus clairement mise en évidence.

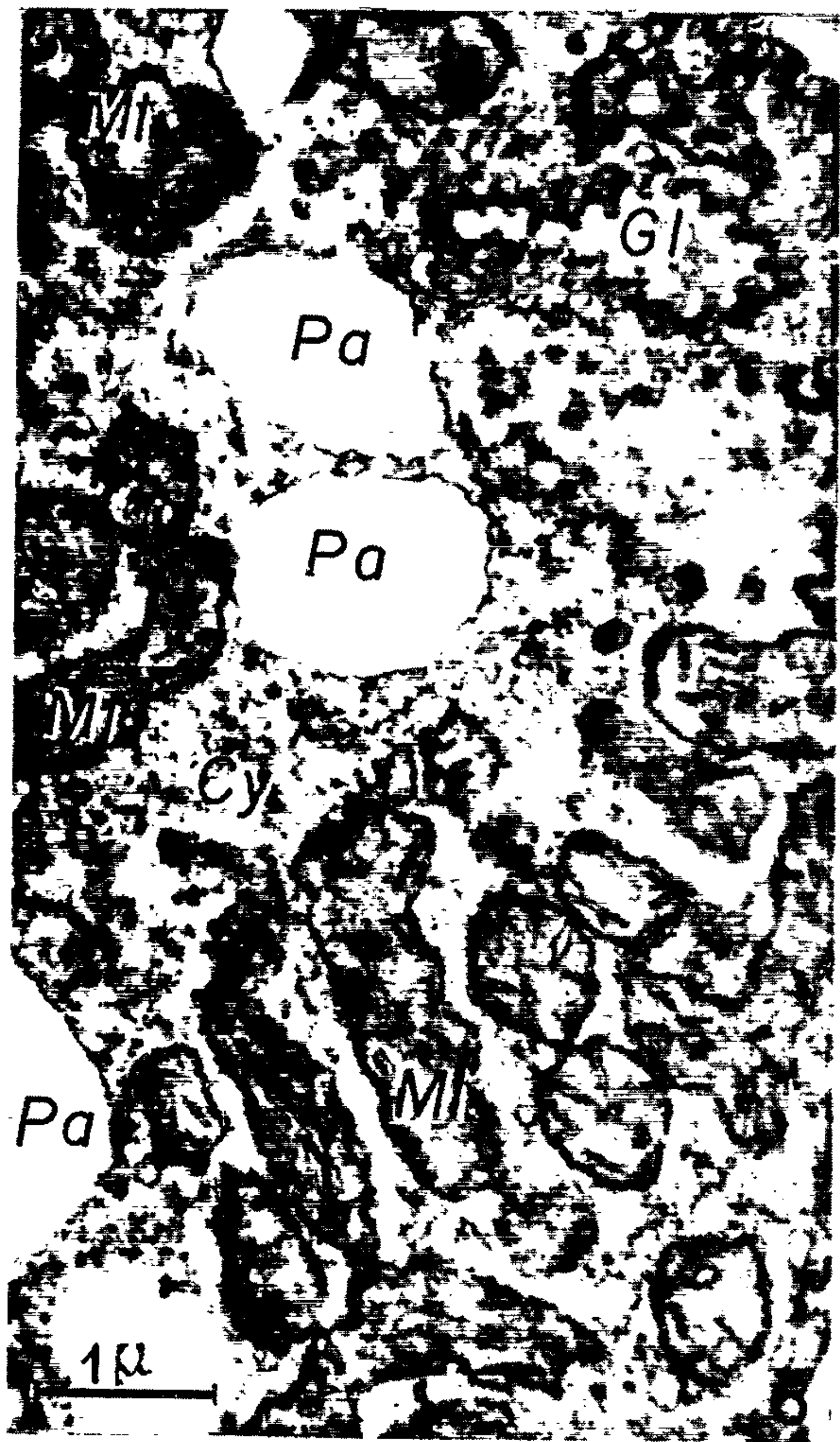
Fig. 3 (G × 55 000). — Permanganate de potassium; araldite. Région du pyrénoïde *Py.* Les couches lamellées du chloroplaste ne pénètrent qu'en petit nombre dans le pyrénoïde et sous forme de deux disques donnant l'image électronique d'une triple structure.

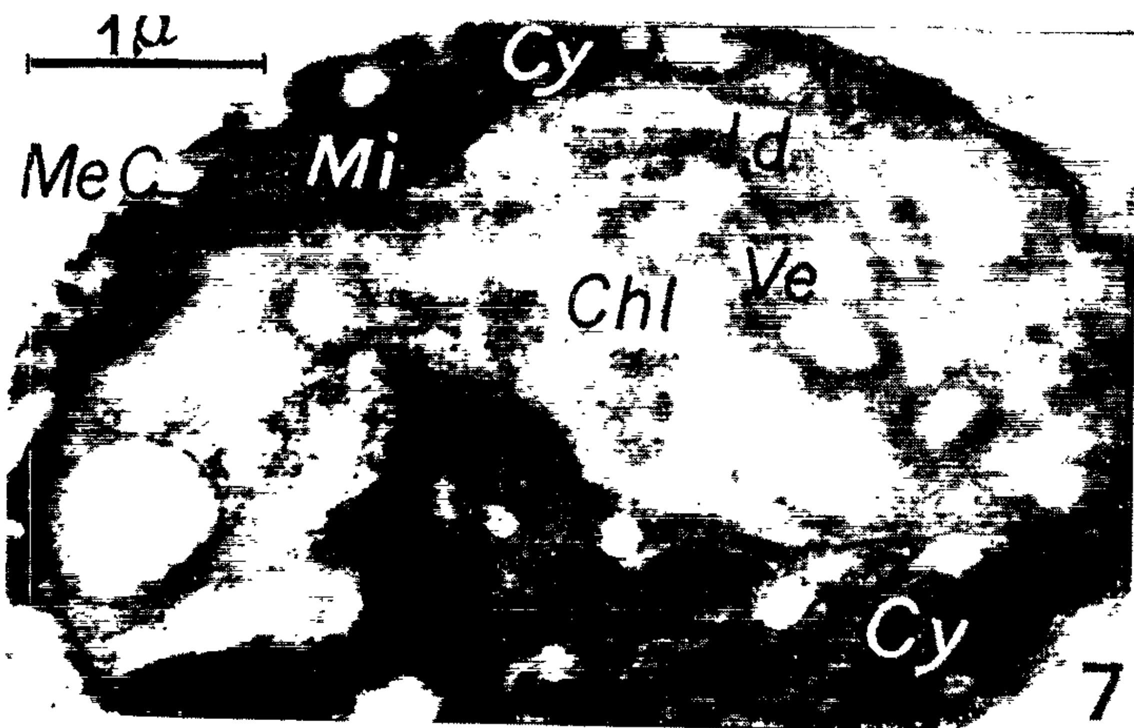
Fig. 4 (G × 30 000). — Tétroxyde d'osmium; araldite. Vue d'ensemble d'un mutant *viridis* d'Euglène où se retrouvent les constituants de la cellule normale : *N.*, noyau; *Mi*, mitochondries; *G.*, golgi; *Fl.*, flagelles; *St.*, stigma. Le paramylon *Pa.* est dispersé dans la cellule et les chloroplastes *Chl.* de taille réduite possèdent une structure lamellaire interne très modifiée.


1μ
Pa
Cut
cl
Chl
Pa
MeChl
cl
Chl
MeC
N
1
1μ
Py
Mi
MeChl
cl
Py
Py
0,5μ
3
cl
2


1μ
Mi
Mi
Mi
Chl
Pa
G
Fl
Fl
Fl
Gl
N
m
St
G
Mi
Mi
G
V
Pa
Pa
Pa
Chl
4


Pa
Mi
Re
Mi
MeFChl
PChl
My
Pa
Re
0,5μ
5


Mi
Gl
Pa
Pa
Mi
Cy
Pa
Mi
1μ


1μ
Cy
MeC
Mi
Id
Ve
Chl
Cy
7

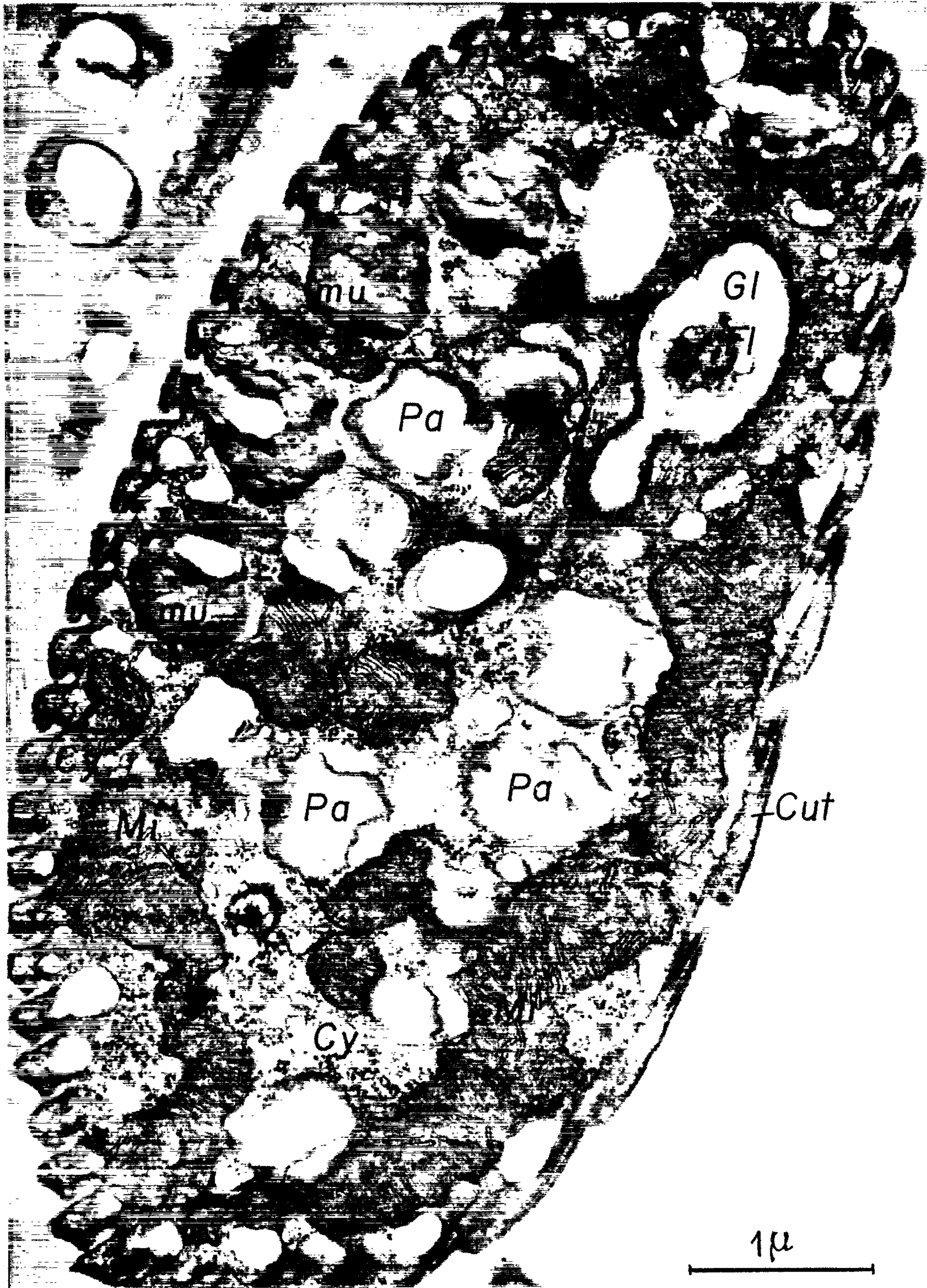

mu
Gl
Fl
Pa
mu
Pa
Pa
Mi
Cut
Cy
Mi
1μ
8

Fig. 5 (G × 42 000). — Tétroxyde d'osmium; araldite. Mutant dépigmenté d'*Euglena* où les mitochondries *Mi.* prennent un développement remarquable tandis qu'on peut retrouver des éléments *PChl.* munis d'une double membrane et de lamelles concentriques et qu'on peut assimiler à des proplastes. Les grains de paramylon *Pa.* sont très volumineux.

Fig. 6 (G × 16 400). — Tétroxyde d'osmium; araldite. Mutant dépigmenté d'*Euglena*. Dans ce type, il n'est pas possible de mettre en évidence un vestige de plaste. On ne peut distinguer dans les coupes que des éléments mitochondriaux de taille assez réduite. Le paramylon persiste.

Fig. 7 (G × 19 000). — Mutant albinos de Chlorelle. Dans la cellule l'aire claire délimitée par une double membrane correspond au volume d'un chloroplaste normal. Cependant, cet organite n'est qu'un fantôme de chloroplaste dépourvu de toute structure lamellaire et ne contenant que quelques petites vésicules et de rares lamelles doubles *ld.* Le cytoplasme apparaît très dense.

Fig. 8 (G × 28 000). — Tétroxyde d'osmium; epon. *Astasia longa.* On remarque le développement du chondriome *Mi.* et l'absence d'éléments assimilables à des chloroplastes. Les grains de paramylon *Pa.* sont répartis dans toute la cellule; *Mu.*, corps mucifères.

Chez les lignées encore vertes et dont la teneur en chlorophylle est supérieure à 50 % de celle du témoin, on constate l'existence de chloroplastes plus ou moins altérés (*fig.* 4). La lamellation devient parfois indistingable ou elle n'occupe qu'une partie du plaste. Le pyrénoïde est le plus souvent absent, tandis que le paramylon, qui est normalement localisé à son niveau, se trouve, dans ces mutants, dispersé dans la cellule (*Pa.*, *fig.*4). Le stigma *St.* est apparemment non modifié, par contre le chondriome est plus développé que chez le témoin. Chez ces *Euglena* mutants, la photosynthèse est encore suffisante pour permettre une vie autotrophe; il n'en est pas de même pour les autres mutants chlorophylliens étudiés à qui l'on doit obligatoirement fournir une source de carbone, acétate généralement.

Chez ces lignées qui apparaissent blanches à l'observation vitale, la cellule semble dépourvue de chloroplastes. Pourtant les électromicrographies (*fig.* 5) révèlent de rares éléments à double membrane avec une matrix granuleuse et des lamelles concentriques (*P. Chl.*). De taille inférieure aux mitochondries, ces organites sont comparables à ceux observés par de Deken ([2]) et Epstein et coll. ([3]) sur des Euglènes étiolées depuis un mois et que ces auteurs ont assimilés à des proplastes. En fonction de leur taille (1 μ) et de leur fréquence d'apparition dans les coupes, on peut estimer que leur nombre ne dépasse pas 8 à 10 par cellule. Les grains de paramylon ne sont pas très abondants et répartis dans toute la cellule. Le chondriome est formé d'éléments réticulés nombreux et d'une taille très supérieure à ceux du Flagellé normal (4 à 5 μ). Le stigma paraît avoir disparu. On note la présence, comme dans toutes les cellules d'Algues au métabolisme anormal, de nombreuses structures myéliniques (*My.*, *fig.* 5).

Enfin, nous avons observé un dernier groupe de lignées mutantes totalement dépourvues de chlorophylle et où les plastes ou organites assimilables à des proplastes font défaut (*fig.* 6). Dans ces mutants, les éléments

du chondriome sont généralement petits mais abondants dans toute la cellule. Il arrive qu'ils subissent des modifications profondes de leur infrastructure. On peut observer dans certaines de ces mitochondries des crêtes parallèles, simulant l'organisation lamellaire des plastes; d'autres forment des amas mitochondriaux volumineux qui paraissent résulter d'une redivision sans séparation des organites. Le paramylon, bien qu'en moindre abondance, est toujours présent.

Si nous comparons ces derniers mutants aux images d'*Astasia longa* (*fig.* 8), nous ne constatons aucune différence. *Astasia* paraît, sur nos images, ne posséder aucune trace de plaste ou de précurseur. Le chondriome y est très développé, volumineux et occupe une grande partie de la cellule. Le paramylon est présent. *Astasia* paraît donc bien être une espèce apoplastidiée d'*Euglena* ([4]).

En résumé, si la première catégorie de mutants chlorophylliens d'*Euglena gracilis* peut être comparée aux types de mutants dits *viridis* ou *xantha* que nous avons pu étudier chez les plantes supérieures (Tomate) ([6]) ou chez les Algues (Chlorelle) ([7]), les deux autres catégories de mutants dépigmentés en diffèrent profondément. En effet, dans les mutants chlorophylliens des phanérogames ou des Algues chlorophycées totalement dépigmentés, on retrouve toujours dans la cellule un « fantôme » de plaste (*fig.* 7). Organite d'un volume équivalent à celui d'un plaste normal, il est seulement constitué d'une double membrane, limitant une matrix avec quelques vésicules ou de courtes membranes doubles. La dédifférenciation de la structure lamellaire du plaste étant d'autant plus importante que la teneur en pigments est plus faible. Chez *Euglena*, nous n'observons rien de semblable, la régression du chloroplaste paraît plus poussée et semblerait pouvoir aboutir à sa disparition. Ces observations inframicroscopiques sur la persistance de structure plastidiales au moins dans certains mutants d'*Euglena* seraient en accord avec la capacité de synthèse des porphyrines chez les Euglènes dépigmentés ([5]). Par ailleurs les études génétiques et biochimiques tendent à prouver que le mécanisme mis en jeu, bien qu'extranucléaire possède un système autonome de reproduction qui agirait soit sur la chaîne biosynthétique des chlorophylles comme le pense Mme de Deken, soit sur une étape dans la différenciation du chloroplaste lui-même.

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) J. J. WOLKEN et G. E. PALADE, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 55, n° 5, 1953, p. 815-1094.

([2]) M. DE DEKEN, *Archives de Biologie*, 71, 1960, p. 3.

([3]) H. T. EPSTEIN et J. A. SCHIFF, *J. Protozool.*, 8, n° 4, 1961, p. 427-432.

([4]) A. FREY WYSSLING et K. MUHLETHALER, *Schweiz. Z. Hydrobiol.*, 22, n° 1, 1960, p. 122-130.

([5]) A. GIBOR et S. GRANICK, *J. Protozool.*, 9, n° 3, 1962, p. 327-334.

([6]) M. LEFORT, *Rev. Cyt. Biol. Végét.*, 20, n°s 1-2, 1958, p. 1-157.

([7]) M. LEFORT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2414.

([8]) Deux de ces lignées obtenues par Epstein nous ont été fournies par G. de Haller.

(*Institut de Botanique,*
de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructure et différenciation des cellules criblées de* Cucurbita pepo. *Évolution du tonoplaste et signification du contenu cellulaire final.* Note (*) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours de la différenciation des cellules criblées de *Cucurbita pepo*, le tonoplaste disparaît et la cavité cellulaire se trouve envahie par des substances issues du cytoplasme. La cellule criblée différenciée ne possède donc plus de vacuole véritable et la circulation des solutions organiques doit s'effectuer dans une substance de nature cytoplasmique et non vacuolaire.

L'étude des cellules criblées, particulièrement dans le genre *Cucurbita*, a fait déjà couler beaucoup d'encre, tant de la part des histologistes et des cytologistes [(1), (2)] que de celle des physiologistes (3). L'interprétation du contenu final de ces cellules, indispensable pour comprendre leur mode de fonctionnement, demeure très obscure.

Depuis plusieurs années, nous avons tenté d'obtenir des précisions sur les infrastructures des cellules criblées, mais les techniques furent longtemps trop imparfaites et, dans leur examen critique des premières recherches de microscopie électronique sur le phloème, Esau et Cheadle [(4), (5)] insistent sur la difficulté, et la nécessité, d'obtenir une préservation fidèle du tonoplaste, dans les cellules en cours de différenciation. Les essais qu'ils réalisent eux-mêmes, après la fixation par $K\,Mn\,O_4$ et l'inclusion dans les méthacrylates, leur montrent que cette conservation est inconstante. Les auteurs considèrent cependant comme probable la disparition du tonoplaste, mais admettent que la cavité cellulaire reste occupée par un contenu *vacuolaire* et que, par exemple, les corpuscules muqueux (*slime bodies*) sont rejetés dans la vacuole.

Les récentes méthodes d'inclusion dans l'araldite M, après la fixation osmique, nous ont semblé bien meilleures pour la conservation du tonoplaste. Les fixations ont été effectuées par injection de la solution osmique, tamponnée selon Palade, dans la cavité médullaire de plantes intactes, afin de limiter les effets traumatiques du prélèvement. Les sections fines ont été contrastées par le permanganate de potassium. Nous donnerons, dans un Mémoire ultérieur, les détails techniques qui prendraient ici trop de place.

Les figures 1 et 2 concernent des cellules criblées jeunes, en cours de différenciation. Les membranes latérales *ml* sont déjà passablement épaissies, mais la différenciation des futures membranes criblées, non visibles sur les figures, est à peine commençante et encore très éloignée du moment où les pores des cribles se perceront. Dans le cytoplasme pariétal, assez épais et très dense, les « corpuscules muqueux » (*cm, fig.* 1) sont en cours d'accroissement. Le cytoplasme renferme toutes les catégories habituelles de constituants figurés. Le fait le plus particulier est le

comportement du tonoplaste *t* qui se trouve partiellement détaché du cytoplasme pariétal, contre lequel il est normalement appliqué dans les cellules banales. Cette rétraction du tonoplaste dégage un espace nouveau (*ce*) dans la cavité cellulaire, espace en continuité infrastructurale avec le cytoplasme. De tels décollements de la membrane vacuolaire rappellent l'expérience dite de l' « isolement de la vacuole » de Hugo de Vries ([6]). Il est difficile de prouver rigoureusement qu'ils ne sont pas ici des artéfacts, mais les remarques suivantes conduisent à le penser.

1. Ces décollements ne se rencontrent ni dans les cellules-compagnes, ni dans les cellules parenchymateuses voisines, dans les mêmes préparations. Au pis aller, ils traduisent donc un comportement particulier des cellules criblées.

2. Dans les cellules criblées plus avancées, on ne rencontre plus de traces de tonoplaste, alors que dans les cellules compagnes ou parenchymateuses voisines, les préparations montrent régulièrement une membrane vacuolaire continue.

Il semble donc que, après la membrane nucléaire, le tonoplaste disparaisse à son tour.

Le contenu cellulaire paraît alors constitué d'une substance diluée, en continuité avec le cytoplasme, qui lui-même s'amenuise et s'appauvrit. On y trouve une trame microfibrillaire (*fig.* 3), dont les filaments, souvent contournés en hélices, sont semblables à ceux des cytoplasmes normaux de cellules différenciées. Il portent des ribosomes de plus en plus clairsemés, mais qui persistent le plus longtemps contre les membranes criblées et dans les pores des cribles (*fig.* 5). Le contenu des pores est donc de nature *essentiellement cytoplasmique*, et non vacuolaire. La disparition progressive des ribosomes démasque la trame fibrillaire spongieuse que plusieurs auteurs ont vue dans les pores, mais qu'ils ont diversement interprétée [([7]), ([8])].

Tout se passe donc comme si la cavité cellulaire était envahie par une dilution du cytoplasme, ce qui est confirmé par la persistance sporadique des restes de membranes plasmiques dans cette cavité (*fig.* 5, *mpl*).

EXPLICATION DES FIGURES.

Cellules criblées de *Cucurbita pepo*

(Fixation osmique; Inclusion dans l'araldite; Contrastant : MnO_4K.)

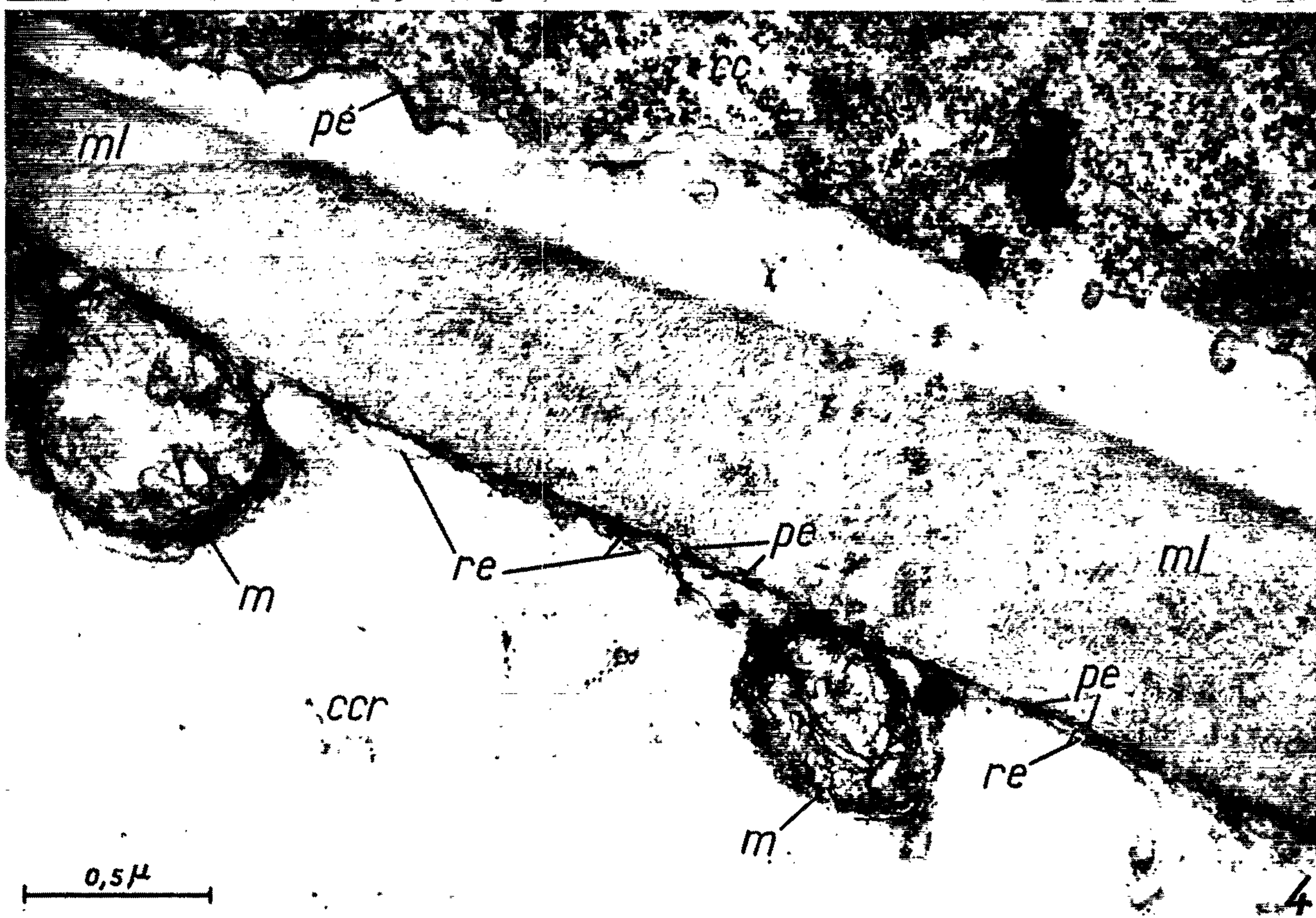
Fig. 1. — Cellule criblée jeune, au moment de la rétraction du tonoplaste *t*. L'espace vacuolaire *v* fait place à un nouvel espace *ce*, en continuité avec le cytoplasme, qui s'y diluera. *cc*, cellule compagne; *cm*, corpuscules muqueux; *d*, dictyosomes entourés de vésicules claires; *m*, mitochondries; *ml*, membrane latérale; *p*, plastes (G × 7 200).

Fig. 2. — Id. Portion de cytoplasme latéral, contre la membrane latérale *ml*, en un lieu et à un moment où le tonoplaste *t* se détache de la couche cytoplasmique pariétale *pe*, pellicule ectoplasmique; *d*, dictyosome entouré de *vésicules golgiennes vg*; *pph*, cellule de parenchyme phloémien avec trame hyaloplasmique fibrillaire hélicoïdale portant les ribosomes. Remarquer la structure fibrillaire de la membrane cellulosique (la couche claire qui la recouvre intérieurement sera étudiée dans une prochaine publication (G × 45 000).


p
ce
t
v
d
d
cc
ce
t
ml
m
v
d
t
p
ml
ce
cm
cm


pe
ml
pph
t
ml
vg
d
pe
t
0,5 μ
2


cm
cy
0,5μ
3


cc
pe
ml
re
pe
m
ml
ccr
pe
re
m
0,5μ
4


re
pe
re
pe
pe
re
mpl
0,5μ
5

Fig. 3. — Cellule plus avancée en différenciation; *cy* : cytoplasme dilué remplissant la cavité cellulaire d'une trame finement fibrillaire; *cm* : corps muqueux également gonflé et dilué (G × 23 000).

Fig. 4. — Cellule de tube criblé adulte. Portion de membrane latérale *ml*, séparant une cellule criblée *ccr* d'une cellule compagne *cc*. Le contenu de la cellule criblée est très appauvri, au contraire de celui de la cellule compagne. On y trouve cependant toujours la pellicule ectoplasmique *pe*, des mitochondries *m* et des saccules plus ou moins étroits de réticulum endoplasmique *re*. Il n'existe plus, du côté de la cellule criblée, de couche membranaire claire analogue à celle de la figure 2 (G × 45 000).

Fig. 5. — Portion de crible du même tube criblé que pour la figure 4. Contenu cellulaire finement fibrillaire. La trame hyaloplasmique porte des ribosomes dans la cellule supérieure, principalement contre la paroi criblée (un faible déplacement les insinue légèrement dans les pores), mais non du côté de la cellule inférieure, ce qui montre un reste de polarité. Barreaux du crible recouverts par la pellicule ectoplasmique *pe*, continue, et dont on voit çà et là la structure tripartite (flèches); *re*, restes de réticulum endoplasmique appliqués contre les parois; *mpl*, restes de membranes plasmiques (G × 45 000).

Les « corpuscules muqueux » subissent aussi cette diffluence (*fig.* 3, *cm*); ils ne sont donc pas rejetés dans la vacuole, mais participent à l'hypertrophie générale du cytoplasme, dont ils restent partie intégrante.

Dans les cellules criblées achevées, le contenu cytoplasmique de la cavité devient de plus en plus « pauvre ». Contre les parois, cependant, on voit subsister longtemps (*fig.* 4 et 5) : 1. *la pellicule ectoplasmique* (*pe*); 2. des saccules très aplatis de *réticulum endoplasmique* (*re*), étroitement appliqués contre le plasmalemme, et 3. *quelques mitochondries* (*m*) qui gardent leur structure habituelle (*fig.* 4).

Il est probable que la pellicule ectoplasmique est responsable du maintien des possibilités de plasmolyse reconnues dans les cellules criblées différenciées. Sa persistance et celle des mitochondries laissent penser que le rôle de ces cellules dans la circulation des solutions organiques n'est pas entièrement passif. L'essentiel du contenu de la cavité cellulaire ne s'oppose probablement pas à un mouvement « en masse » (« mass flow ») des solutions organiques qui s'y trouvent accumulées, mais dans le passage de l'eau et des molécules organiques, depuis les cellules vivantes du phloème jusque dans les tubes criblés, le fonctionnement « vital » de la pellicule ectoplasmique intervient vraisemblablement.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) K. Esau, *Bot. Rev.*, 16, 1950, p. 67-114.
(2) A. Frey-Wyssling et H. R. Müller, *J. Ultrastructure Res.*, 1, 1957, p. 38-48.
(3) K. Esau, H. B. Currier et V. I. Cheadle, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 8, 1957, p. 349-374.
(4) K. Esau et V. I. Cheadle, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 47, 1961, p. 1716-1726.
(5) K. Esau et V. I. Cheadle, *Ibid.*, 48, 1962, p. 1-8.
(6) H. de Vries, *Jahrb. Wiss. Bot.*, 16, 1885, p. 465-598.
(7) R. Kollmann, *Planta*, 55, 1960, p. 67-107.
(8) H. Ziegler, *Planta*, 56, 1961, p. 402-408.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, Paris,* 5e).

HISTOGENÈSE VÉGÉTALE. — *Induction de tissu vasculaire dans le prothalle de Fougère.* Note (*) de MM. **Augustus de Maggio, Ralph Wetmore** et **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

Il est possible d'induire la formation de tissu vasculaire dans les prothalles de Fougère cultivés aseptiquement sur une solution minérale renfermant de l'auxine et du sucre en concentration convenable. La différenciation de nombreux trachéides allongés dans le prothalle de *Todea barbara* est en relation avec la composition du milieu et non la formation de sporophytes par apogamie.

Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux ont attiré l'attention sur les facteurs responsables de la différenciation des tissus vasculaires chez les végétaux supérieurs. Ces recherches, qui ont mis en œuvre une grande variété de techniques expérimentales et de matériels différents, semblent démontrer que l'auxine naturelle est l'agent régulateur de l'induction et du développement des éléments du xylème [(1), (2), (3)] tandis qu'il semble que l'équilibre phloem-xylème soit sous la dépendance du rapport auxine-sucre (4).

On connaît depuis longtemps l'existence de xylème dans les prothalles de certaines fougères et on l'a longtemps associée à la présence d'apogamie chez ces espèces. Bien que cette interprétation ait été controversée (5), peu de travaux expérimentaux ont été réalisés dans ce domaine. D'une manière générale, le prothalle normal des Fougères ne contient pas de tissu vasculaire bien que les prothalles produisent de l'auxine (6) au cours de leur développement et contiennent normalement des carbohydrates provenant de la photosynthèse. Nous avons entrepris de déterminer si l'on peut induire la formation de tissu vasculaire dans les prothalles en l'absence d'apogamie et de voir en outre si l'auxine ou d'autres substances de croissance jouent un rôle régulateur dans ce mécanisme.

Technique. — Des colonies prothalliennes de *Todea barbara*, obtenues à partir de spores suivant la technique de Hurel-Py (7), étaient cultivées sur milieu de Knudson gélosé à 1 % de saccharose. Pour l'expérimentation nous isolions à partir de ces colonies des prothalles adultes, uniformes.

Deux ou trois de ces prothalles étaient transférés sur milieu de Knudson renfermant diverses concentrations de saccharose ou de saccharose et d'auxine (acide naphtylacétique). A l'exception des cultures maintenues à l'obscurité tous les prothalles étaient exposés pendant 12 h chaque jour à 2 700 lx de lumière blanche fournie par une combinaison d'ampoules à incandescence et de tubes fluorescents. Des prothalles étaient fixés à différents intervalles et examinés au point de vue histologique. Le xylème était identifié aisément grâce à l'ornementation des parois.

Résultats. — Dans ces conditions, nous avons obtenu les résultats suivants :

En l'absence d'ANA seules de fortes concentrations de saccharose (5 % ou plus) étaient capables de stimuler la formation de xylème durant les 30 jours que durait la culture. Nous n'avons pendant cette période jamais observé de différenciation à 1 %, 2 % ou en l'absence de saccharose. Dans ce dernier cas, même en ajoutant de l'acide naphtylacétique à la dose de 10 mg/l, qui s'est avérée la plus efficace, nous n'avons jamais obtenu de trachéides. Au contraire, à partir de 1 % de saccharose, l'acide naphtylacétique à des concentrations variant de 0,01 à 100 mg/l provoque



Fig. 1. — Coupe longitudinale à travers un prothalle de *Todea barbara*, montrant un groupe de trachéides se développant à partir de cellules procambiales allongées. (G × 320.)

la formation de trachéides. Nous n'avons pas fait d'estimation quantitative des trachéides formés dans chaque cas, cependant l'observation visuelle montre que certains traitements sont plus efficaces que d'autres.

Les trachéides apparaissent ordinairement dans l'épaississement en coussinet situé près de la région apicale bien qu'on en trouve également dans la région centrale ou basale. La première indication de la formation de trachéides est un accroissement de l'activité mitotique de groupes de cellules donnant naissance à des nodules analogues à ceux décrits par Wetmore et Rier (4) dans les cultures de tissus de *Syringa vulgaris*. Les cellules de ces nodules s'allongent ensuite dans un plan perpendiculaire au grand axe du prothalle, leur protoplasme devient plus dense et elles prennent un aspect de procambium; dans beaucoup de cas elles forment des fils ininterrompus tout au long du coussinet. Ces cellules se différencient

ensuite, leurs parois se lignifient avec des ornements scalariformes ou scalariforme-réticulés et se transforment en véritables trachéides (*fig.* 1 et 2). Nous n'avons pas déterminé si la différenciation est acropétale ou basipétale. Seulement une faible portion de la surface totale du prothalle se lignifie bien que des faisceaux de trachéides s'étendent à une grande distance et se ramifient. Dans d'autres cas des faisceaux indépendants sans connection entre eux se forment dans diverses parties du prothalle.

Il est à noter que ces résultats ont été observés en l'absence d'apogamie. Aucun des nombreux prothalles de *Todea* examinés antérieurement et au cours de cette étude (*) ne présente ce phénomène.

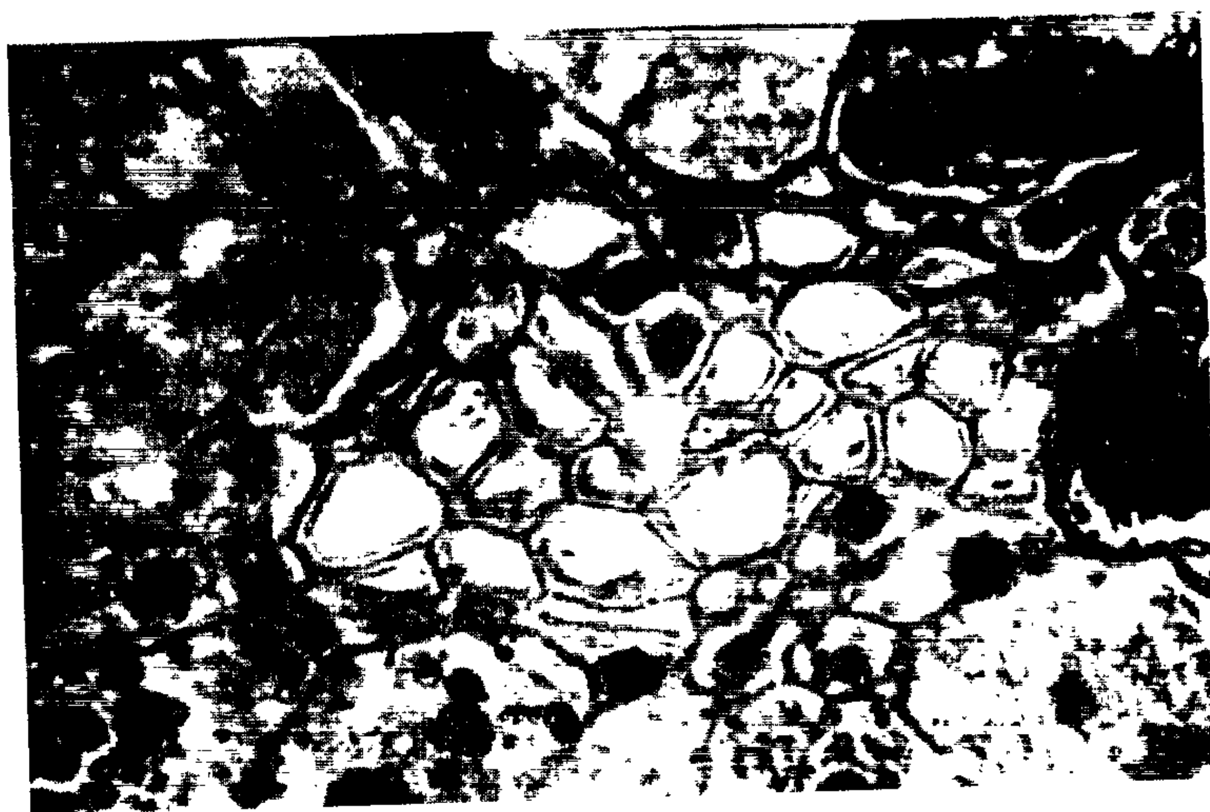


Fig. 2. — Coupe transversale à travers un prothalle de *Todea barbara*, montrant l'arrangement très dense de trachéides anguleuses à parois épaisses. (G × 440.)

En résumé, nous avons montré que les prothalles de Fougères peuvent former des éléments vasculaires en réponse à des stimulants analogues à ceux qui induisent ces éléments chez les plantes à fleurs. De plus, nos résultats montrent que la formation de tissus vasculaires dans les prothalles et le phénomène d'apogamie peuvent être entièrement indépendants. Nous pensons que la potentialité génétique de formation des tissus vasculaires est une propriété inhérente à tous les prothalles, qu'ils produisent des sporophytes par voie sexuelle ou non, si bien qu'on peut initier la formation de ce tissu en présence d'une concentration convenable de sucre et d'auxine.

Ce travail a été effectué grâce aux fonds de recherche de « U. S. Public Health Service (NIH, RG-9877) » et « National Science Foundation (G-21.411) ».

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) M. E. Clutter, *Science*, 132, 1960, p. 548-549.

([2]) W. P. JACOBS et I. B. MORROW, *Amer. J. Bot.*, 44, 1957, p. 823-842.
([3]) J. G. TORREY, *Amer. J. Bot.*, 44, 1957, p. 859-870.
([4]) R. H. WETMORE et J. P. RIER, *Amer. J. Bot.* (sous presse).
([5]) G. MOREL et R. H. WETMORE, *Amer. J. Bot.*, 38, 1951, p. 141-143.
([6]) H. G. ALBAUM, *Amer. J. Bot.*, 25, 1938, p. 124-133.
([7]) G. HUREL-PY, *Rev. Gén. Bot.*, 57, 1950, p. 637-735.
([8]) A. E. DE MAGGIO, *Phytomorphology*, 11, 1961, p. 64-79.

(*Station centrale de Physiologie végétale,*
Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dénombrement et ordonnancement des écailles stériles et fertiles de cônes femelles d'*Araucaria angustifolia *et* A. araucana, *comparés à ceux d'autres Coniférophytes.* Note (*) de M. **Michel Favre-Duchartre**, présentée par M. Roger Heim.

Il semble que le genre *Araucaria* soit le seul des Conifères actuels à comporter des espèces (au moins *A. angustifolia* et *A. araucana* constituant la section *Columbea* S. S.) dont les écailles ovulifères fertiles soient insérées sur l'axe du cône ♀ parmi des écailles stériles plus nombreuses. Ce caractère est interprété comme « surévolué ».

Chez la plupart des Conifères, les écailles fertiles, associées plus ou moins intimement à leur bractée, forment, le long de l'axe du cône ♀, une suite ininterrompue, encadrée par quelques écailles ovulifères incomplètement développées et stériles insérées, d'une part à la base, d'autre part au sommet du cône (*fig.* 3 *b*).

Les évaluations concernant la répartition des écailles stériles et fertiles des cônes ♀ peuvent être traduites par des courbes (*fig.* 1) inscrites dans un système de coordonnées où les nombres d'écailles des deux types sont indiqués en abscisses et où les écailles ovulifères fertiles seules sont comptées en ordonnées. En adoptant, le long de ce dernier axe, une échelle triple de celle des abscisses, les courbes sont rendues plus parlantes. On réalise

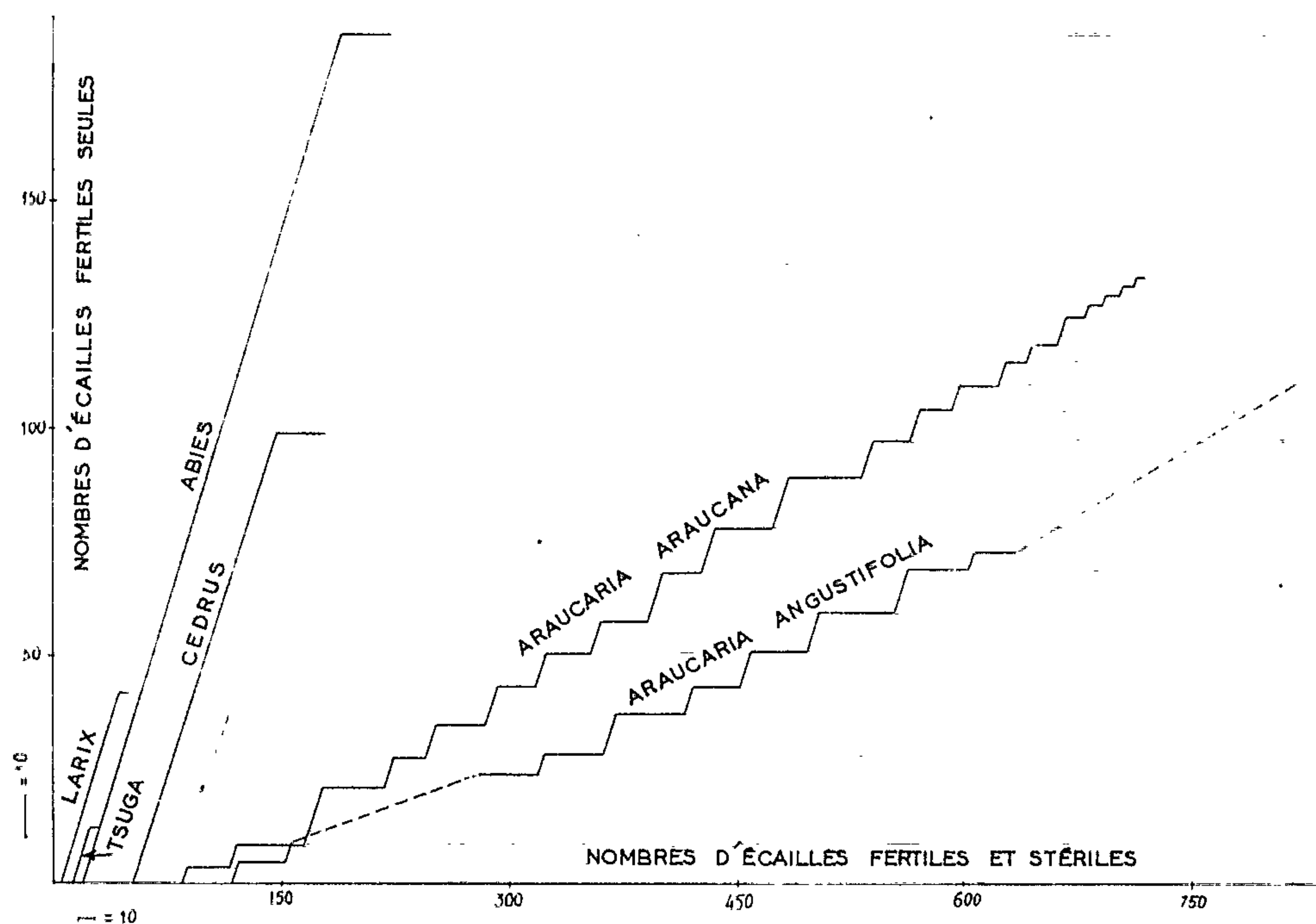


Fig. 1. — Représentation graphique de la teneur en écailles stériles et fertiles des cônes ♀ de diverses Conifères.

ainsi d'emblée, dans les genres *Larix*, *Tsuga*, *Abies* et *Cedrus* par exemple (*fig.* 1), quels sont les ordres de grandeur des nombres d'écailles fertiles (sommet du tracé ascendant) et stériles (portions horizontales se confondant avec l'axe des abscisses pour les écailles de la base du cône, parallèle à cet axe à partir du sommet du tracé ascendant pour les écailles du sommet).

Dans le genre *Araucaria*, Strasburger ([1]), Seward et Ford ([2]), Thomson ([3]), ont signalé la présence d'écailles stériles à la base des cônes ♀, considérant [([2]) et ([3])] comme un caractère primitif le fait que la modification de forme des feuilles végétatives en éléments constitutifs des cônes soit graduelle. Burlingame ([4]) précise (p. 492) que les cônes ♀ d'*A. angustifolia*

Cones n^{os}	Nombre total d'écailles	Écailles fertiles	Écailles stériles	Écailles fertiles / Nombre total
1	697	137	560	$\frac{1}{5,087}$
2	703	129	574	$\frac{1}{5,449}$
3	533	103	430	$\frac{1}{5,174}$
4	727	134	593	$\frac{1}{5,425}$
5	710	135	575	$\frac{1}{5,259}$
6	725	152	573	$\frac{1}{4,769}$

Fig. 2. — Tableau précisant la composition de six cônes ♀ d'*Araucaria araucana*. La répartition des écailles du cône n° 4 est représentée figure 1.

comportent de « 400 à 500 sporophylles » disposées en spirales très inclinées; mais *une écaille sur* 20, *tout au plus, porte un ovule* et nombre de ceux-ci avortent même, au moins en Californie où se développaient les arbres étudiés par Burlingame.

Nous avons pu analyser la composition d'un cône ♀ d'*A. angustifolia* de deuxième année cueilli au Brésil par des amis, en décembre 1961 : il comportait, au total, 822 écailles dont 109 étaient ovulifères, ce qui porte le rapport de fertilité à une écaille fertile pour 7,5. Nous ne pouvons rien préciser sur la proportion des graines embryonnées, car l'époque de la récolte du cône analysé par nous précédait d'un an celle où les semences sont mûres (si le cycle biologique est bien le même au Brésil qu'en Californie où Burlingame l'a étudié). D'autre part, au moment où nous avons entrepris l'étude de ce cône, les 187 écailles du sommet s'étaient séparées de l'axe et, au cours du comptage, 119 écailles du tiers inférieur firent

de même (tracés pointillés de la courbe concernant *A. angustifolia*, *fig.* 1). Notre technique de comptage ayant consisté à arracher systématiquement toutes les écailles d'une catégorie dont l'enlèvement ne déplace pas celles de l'autre type, nous pouvons préciser que ce cône ♀ comportait 120 écailles stériles à sa base. Le tracé en escalier qui suit (et qui occuperait très vraisemblablement les portions pointillées de la courbe, si nous avions pu observer les écailles correspondantes en place) tient au fait que les écailles ovulifères sont intercalées entre des séries d'écailles originellement stériles.

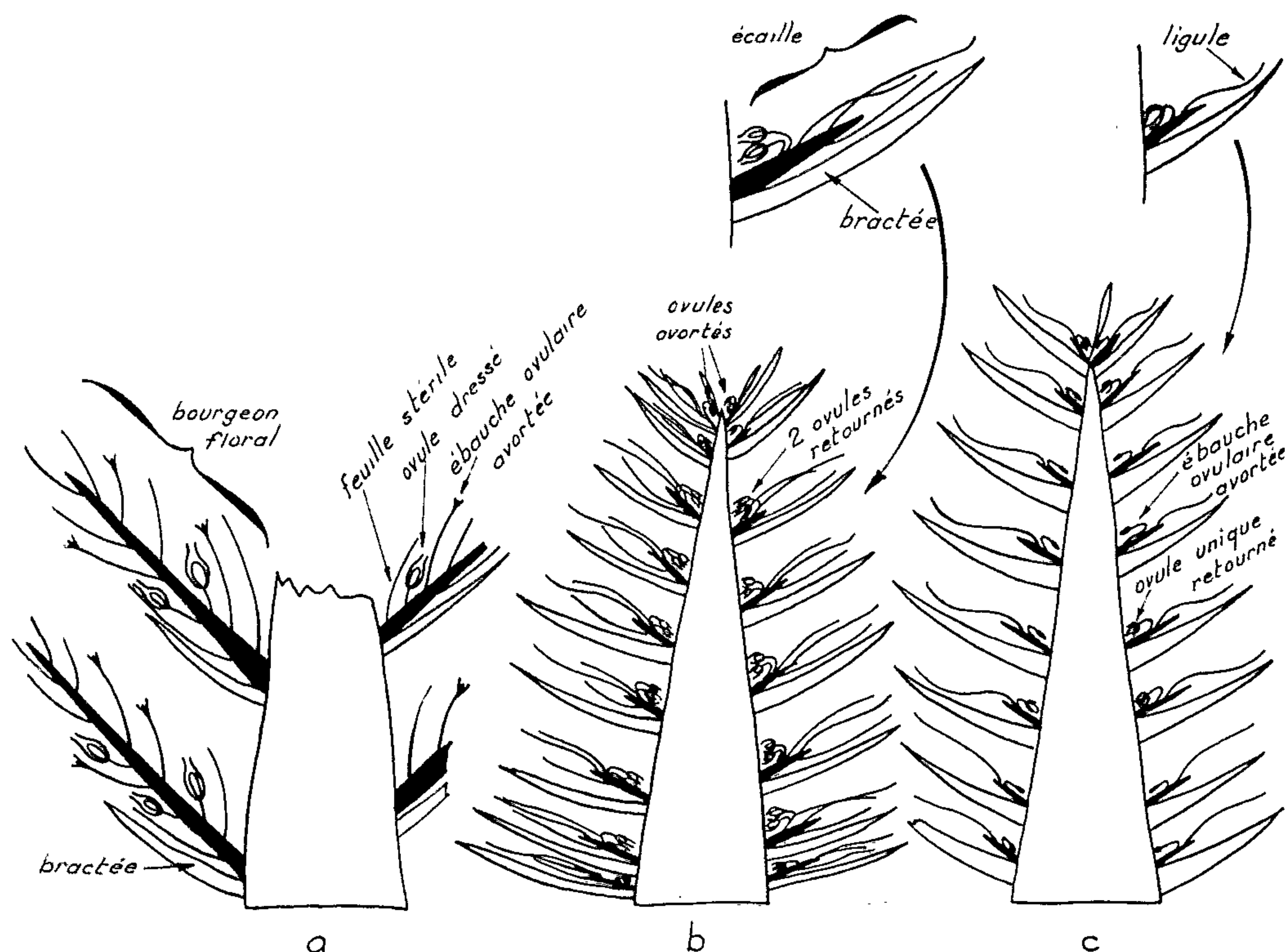


Fig. 3. — Schémas simplifiés de l'organisation des inflorescences ♀ chez : *a. Cordaianthus Williamsoni*; *b.* une Abiétacée, *c. Araucaria araucana*, établis d'après les données de Florin.

On constate que notre évaluation du nombre total des écailles et de la proportion de leur fertilité sont environ doubles de celles de Burlingame; ce fait tient probablement, d'une part, au peu d'importance accordé par cet auteur à ce problème (comme en témoigne le vague de son évaluation) et, d'autre part, aux difficultés qu'il déclare avoir éprouvées à reconnaître les écailles fertiles des stériles, probablement parce qu'il les observait à un autre stade que celui auquel nous distinguions très aisément un type de l'autre.

Les cônes ♀ d'*A. araucana* récoltés en Bretagne comportent un nombre d'écailles important (*fig.* 1 et 2) et variable (*fig.* 2) et, comme ceux d'*A. angustifolia*, des séries d'écailles fertiles séparées les unes des autres

par des séries d'écailles stériles (*fig.* 1 et 3 *c*). Celles-ci sont pourvues d'une ligule et, à la place de l'ovule, on décèle une légère bosse interprétable comme une ébauche d'ovule très tôt avorté. Le tableau (*fig.* 2) précise que la fertilité varie selon les cônes dans les limites au moins comprises entre 1 pour 4,7 et 1 pour 5,4. La pente moyenne de la courbe concernant *A. araucana* (*fig.* 1) montre que la proportion des écailles ovulifères est approximativement uniforme à partir du niveau où elles apparaissent dans le cône. Le palier terminal, plus réduit ici que dans les courbes relatives aux genres *Abies* et *Cedrus*, et pouvant l'être plus encore dans d'autres cônes d'*A. araucana*, tient probablement au fait que l'organisation de ces cônes, moins serrée que chez d'autres Conifères, *ne rend pas* les écailles du sommet stériles. Les conventions graphiques adoptées (*fig.* 1) opposent ainsi deux types de courbes.

Le schéma (*fig.* 3) est établi d'après les données exposées par Florin (5) et fait également cas (*fig.* 3 *b* et *c*) des présentes observations sur la fertilité des cônes ♀. Nous considérons comme « primitifs » les bourgeons floraux de *Cordaianthus Williamsoni* (*fig.* 3 *a*) comportant des macrosporophylles dont l'ovule avorte précocement. Le cas « évolué » est représenté par la majorité des Conifères (*fig.* 3 *b*) dont l'axe floral très raccourci porte, coalescentes en une écaille, plusieurs feuilles stériles et deux macrosporophylles aux ovules retournés vers l'axe du cône. Les cônes d'*Araucaria angustifolia* et *A. araucana* ont effectué, à notre avis, un pseudo-retour au type primitif, car ce ne sont plus des macrosporophylles du bourgeon floral qui avortent, mais plus des 3/4 des bourgeons floraux-écailles eux-mêmes sont devenus entièrement stériles, puisque leur ovule unique ne se développe pas.

Notre interprétation de la stérilité partielle des cônes ♀ d'*A. angustifolia* et *A. araucana* (constituant la section *Columbea*) comme étant un caractère « surévolué » rejoint les vues émises par Florin (5), Emberger (6), Grambast (7) et Gaussen (8) à partir de points de vue différents.

(*) Séance du 5 juin 1963.
(1) *Die Coniferen und die Gnetaceen*, Jéna, 1872.
(2) *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B, 198, 1906, p. 305-414.
(3) *Science*, 25, 1907, p. 271-272.
(4) *Bot. Gaz.*, 57, 1914, p. 490-508.
(5) *Acta Horti Bergiani*, 15, n° 11, 1951, p. 285-388.
(6) *Traité de Botanique*, 2, fasc. 1, 1960, 753 pages.
(7) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, Mémoires, 1960, p. 30-41.
(8) *Précis de Botanique*, 1963, 1039 pages.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, 3, rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.*)

PARASITOLOGIE. — *Observations nouvelles concernant l'action des larves de* Phasiinæ (*Diptères Tachinaires*) *sur l'hôte*. Note de M. **Claude Dupuis**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude de l'action de larves de *Phasiinæ* sur certains *Pentatomidæ* en fin d'hivernage démontre le caractère très limité de la castration parasitaire des ♂ d'Hétéroptères, confirme, chez les parasites au stade III, la rapidité du transit intestinal des produits de la sarcophagie et permet d'attribuer à ce dernier phénomène les lésions des muscles thoraciques relevées chez divers hôtes.

L'Hémiptère *Rhaphigaster nebulosa* (Poda) passe la mauvaise saison au stade imaginal, puis se rencontre, aux premiers beaux jours, en posture d'insolation, sur les feuilles mortes ou la végétation pérenne, voire déambulant dans nos habitations rurales où il élit souvent ses quartiers d'hiver. C'est dans les conditions de cette phase de retour à la vie active qu'ont été examinés, à la Station de Richelieu (Indre et Loire), du 1er au 13 avril 1963, 137 imagos de cette espèce, dont le parasitisme, à 47 %, par des larves de *Phasiinæ* a permis d'utiles observations.

Contrairement aux ♂ d'autres *Pentatomidæ*, qui conservent jusqu'après l'hiver des testicules turgescents, les ♂ indemnes de *R. nebulosa* ne présentent plus, au sortir de l'hivernage, que des testicules flétris au sein du système trachéen propre à ces organes. Seul auteur à avoir rapporté ce fait, Dufour ([1]) en avait conclu à des accouplements automnaux; en réalité, ceux-ci ne s'observent qu'au printemps; toutes les ♀ disséquées au début d'avril avaient d'ailleurs des spermathèques vides. A la même époque, des myriades de spermatozoïdes bien vivants se trouvaient accumulées dans les canaux déférents des ♂ indemnes, ce que la simple dilacération de ces conduits entre lame et lamelle permit aisément de préciser.

Les ♂ qui hébergent une larve de *Phasiinæ* présentent une semblable flétrissure des testicules, ce qui interdit de diagnostiquer — comme on l'a tenté ailleurs ([2]) — une éventuelle castration parasitaire des hôtes de ce sexe, uniquement d'après l'*aspect* des gonades. L'examen du contenu des canaux déférents — qui jouent véritablement, ici, le rôle de vésicules séminales — conduit à constater d'une part, chez les ♂ hôtes des larves de *Brumptallophora aurigera* (Egger), une situation parfaitement normale (abondance de spermatozoïdes vivants), d'autre part, chez les ♂ hôtes de *Chætocyptera bicolor* (Olivier), un état variable, individuellement, de la normale à une totale absence de spermatozoïdes. Ces différences tiennent probablement à l'infestation plus ou moins précoce des hôtes, les dernières générations d'imagos de *Ch. bicolor* et de *Br. aurigera* apparaissant respectivement, à Richelieu, en août-septembre et septembre-octobre. Quoi qu'il en soit, les faits établis soulignent la nécessité de

reconsidérer la « castration » des ♂ d'Hétéroptères par les *Phasiinæ* en fonction des processus d'élaboration, accumulation et évacuation des spermatozoïdes aux stades ontogénétiques et physiologiques successifs des divers hôtes.

Les canaux déférents des hôtes mâles étant souvent ingérés par les larves de *Phasiinæ*, devenues sarcophages à la fin de leur stade III, la connaissance du lieu d'accumulation des spermatozoïdes chez les *Rhaphigaster* a permis une autre observation d'intérêt parasitologique : dans quelques cas typiques, il a été possible de retrouver, dans le « cordon de déjection » de larves III de *Br. aurigera*, des spermatozoïdes de l'hôte encore vivants. Ce nouvel exemple de la rapidité du transit intestinal des produits de la sarcophagie chez une larve de *Phasiinæ* vient à l'appui de l'hypothèse d'un rapport entre le peu d'utilité et le caractère facultatif du phénomène de sarcophagie chez ces Tachinaires (3).

On notera encore que la sarcophagie des larves de *Phasiinæ* ne s'exerce pas uniquement aux dépens des viscères abdominaux des punaises et que les cas de destruction étendue des muscles thoraciques des hôtes ne relèvent pas, contrairement à une hypothèse antérieure (4), d'une action systémique prolongée du parasite. En effet, ces destructions, observées nombreuses chez les *Rhaphigaster* de Richelieu, sont les plus étendues du côté du thorax de l'hôte opposé au côté d'insertion du siphon respiratoire du parasite. Cette *dissymétrie* suppose simplement une *intervention directe sarcophage* de la larve (se recourbant vers l'avant de l'hôte), car les caractères de la sarcophagie des *Phasiinæ* toujours tardive et facultative suffisent à expliquer que seules leurs larves III produisent les lésions considérées et que celles-ci ne s'observent pas de manière constante.

(1) L. Dufour, *Mém. savants étrangers Acad. roy. Sc.*, 4, 1833, p. 131-461 (*cf.* p. 286).
(2) *Voir* discussion *in* C. Dupuis, *Mém. Muséum nat. Hist. nat.*, n. s., *Zool.*, 26, 1963, p. 1-461 (*cf.* p. 349-354).
(3) *Cf.* Dupuis, *loc. cit.*, p. 282-283.
(4) *Cf.* Dupuis, *loc. cit.*, p. 335.

PHYSIOLOGIE. — *Influence du séjour à 0°C sur l'activité respiratoire et la répartition des ions sodium et potassium au niveau de l'écorce cérébrale isolée.* Note (*) de MM. **Jacques Gayet** et **Jean-Louis Davrainville**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La réponse respiratoire des coupes d'écorce cérébrale de Rat à l'addition de KCl 0,1 M diminue après séjour à 0°C, principalement en présence du mélange pyruvate-fumarate et du tampon Tris. Mais on ne décèle aucune différence dans la répartition intratissulaire des ions Na^+ et K^+ entre les coupes superficielles et profondes, dans ces conditions expérimentales.

Des études récentes [1] ont montré que des coupes d'écorce cérébrale de Cobaye, immergées dans un milieu physiologique tamponné et glucosé, à 0°C, durant 5 à 17 h, perdent leur réponse respiratoire à l'application d'impulsions électriques ou à l'accroissement de la concentration en sels de potassium. Ce phénomène a été interprété comme étant dû à une migration d'histone, à partir des noyaux cellulaires des coupes tissulaires, conservées dans le milieu à 0°C, et à la combinaison de cette protéine basique à des constituants acides de l'ergastoplasme (corps de Nissl) [2].

Dans ce travail préliminaire, nous avons étudié l'influence exercée par la nature du substrat oxydable et de la substance tampon dans le milieu physiologique, à 0°C, sur la réponse respiratoire des coupes de cortex cérébral à l'action d'une concentration en KCl de 0,1 M [[3], [4]]. La répartition intratissulaire des ions Na^+ et K^+ a été évaluée dans ces conditions expérimentales.

Méthodes. — Les expériences sont faites sur des rats femelles, adultes, de la race Wistar. Les animaux sont décapités et le cortex cérébral est isolé en chambre réfrigérée. Les coupes, d'une épaisseur moyenne de 350 μ, sont effectuées à deux niveaux de l'isocortex (coupes n° 1 superficielles et coupes n° 2 en profondeur), à l'aide de l'appareil de Majno et Bunker [5], en atmosphère humide et réfrigérée à l'intérieur d'une chambre en « plexiglas » [6]. Ces coupes sont pesées rapidement à l'aide d'une balance de torsion [7], leur poids est en moyenne de 48,5 mg. Le milieu de suspension est du type solution de Ringer-Krebs, sans KCl et sans Ca^{++}. Les substrats suivants sont respectivement employés à la concentration de 0,01 M : glucose, pyruvate et mélange équimoléculaire pyruvate-fumarate. Les substances tampons utilisées sont : le phosphate mono- et disodique et le tri-(hydroxyméthyl)-aminométhane (« Tris »), à la concentration de 0,025 M à pH 7,4. Les coupes séjournent de 0 à 24 h à 0°C, et l'activité respiratoire est évaluée par la méthode manométrique directe de Warburg, en absence et en présence de KCl 0,1 M, à + 39°C et en atmosphère d'oxygène.

Après la mesure, les coupes sont rincées par deux passages successifs de 10 s dans 25 ml de solution isotonique de saccharose 0,30 M, elles sont ensuite essuyées à l'aide de papier Joseph. La digestion des coupes s'effectue par un séjour de 24 h, à + 20°C, dans 1,5 ml d'acide nitrique concentré [8]. L'acide est ensuite dilué trois fois, et la solution est soumise à un passage à travers une petite colonne (8 × 120 mm) renfermant 1 ml de résine Dowex 2 (200-400 mesh), afin d'éliminer les ions phosphate [9]. La colonne est rincée par passage de 5 ml d'eau désionisée; on complète à 15 ml à l'aide d'eau désionisée. Le dosage des ions Na^+ et K^+ se fait par spectrophotométrie de flamme, les longueurs d'onde étant respectivement de 592 et 768 mμ [10].

Résultats expérimentaux. — Le tableau I montre que la diminution de la réponse respiratoire à l'addition de KCl 0,1 M, par augmentation de la durée de séjour à 0°C, est nettement plus forte en présence du mélange pyruvate-fumarate ou du pyruvate qu'en présence de glucose.

TABLEAU I.

Influence de la durée de séjour préalable *à* 0°C *de* coupes de cortex cérébral immergées *dans le milieu physiologique sans* Ca^{++}, *avec tampon phosphate* 0,025 M *à* pH 7,4, *en présence de divers substrats à la concentration de* 0,01 M, *sur l'activité respiratoire exercée par addition de* KCl 0,1 M.

Durée de séjour à 0°C (h).	Pourcentage d'accroissement de la respiration par addition de KCl 0,1 M.		
	Glucose.	Pyruvate.	Pyruvate + Fumarate.
0	41	47	34
5	30	30	23
10	24	17	11
17	27	10	4
24	23	6	2

Dans le tableau II, on constate qu'en présence de glucose comme substrat oxydable, la diminution de la réponse respiratoire à l'addition de KCl 0,1 M est plus accentuée en tampon Tris qu'en tampon phosphate. Ce résultat est conforme à celui obtenu antérieurement sur des coupes de cortex cérébral de Cobaye [1].

TABLEAU II.

Influence de la durée de séjour préalable *à* 0°C *de* coupes de cortex cérébral immergées *dans le milieu physiologique sans* Ca^{++}, *en présence de glucose* 0,01 M *et de deux types de tampon à* pH 7,4, *sur l'activité respiratoire excercée par addition de* KCl 0,1 M.

Durée de séjour à 0°C (h).	Pourcentage d'accroissement de la respiration par addition de KCl 0,1 M.	
	Tampon phosphate 0,025 M.	Tampon Tris 0,025 M.
0	41	27
10	24	14
24	23	12

La répartition des ions Na^+ et K^+ dans les coupes ayant simplement séjourné à 0°C dans le milieu glucosé et en tampon Tris (tableau III), se fait suivant leur propre gradient de concentration : il y a accumulation intratissulaire d'ions Na^+ et fuite d'ions K^+, la répartition ionique étant quantitativement superposable, aux erreurs expérimentales près, dans les coupes effectuées à deux niveaux du cortex. Mais, à l'activité oxydative est lié un freinage dans la pénétration intratissulaire des ions Na^+ et dans la fuite des ions K^+, la réaction étant encore plus accentuée par addition de KCl 0,1 M (tableau IV), quel que soit le niveau du cortex où sont effectuées les coupes.

TABLEAU III.

Influence de la durée de séjour à 0°C *de* coupes de cortex cérébral immergées *dans le milieu physiologique sans* Ca^{++}, *avec tampon Tris* 0,025 M *à* pH 7,4, *en présence de glucose* 0,01 M, *sur la concentration en ions* Na^+ *et* K^+ *tissulaires. Les valeurs sont exprimées en* microéquivalents par gramme de tissu frais.

Durée de séjour à 0°C (h).	Coupes n° 1.		Coupes n° 2.	
	Na^+.	K^+.	Na^+.	K^+.
0	$50,6 \pm 5,1$	$79,4 \pm 4,8$	$48,5 \pm 2,1$	$78,7 \pm 2,7$
10	$209,4 \pm 13,1$	$12,8 \pm 1,1$	–	–
24	$243,7 \pm 10,9$	$14,3 \pm 2,2$	$216,7 \pm 9,7$	$13,7 \pm 2,3$

TABLEAU IV.

Influence de la durée de séjour préalable à 0°C *de* coupes de cortex cérébral immergées *dans le milieu physiologique sans* Ca^{++}, *avec tampon Tris* 0,025 M *à* pH 7,4, *en présence de glucose* 0,01 M *sur la concentration en ions* Na^+ *et* K^+ *tissulaires après une heure d'activité respiratoire à* + 39°C en présence et en absence de KCl 0,1 M.
Les valeurs sont exprimées en microéquivalents par gramme de tissu frais.

Durée de séjour à 0°C (h).	Coupes témoins.			
	Coupes n° 1.		Coupes n° 2.	
	Na^+.	K^+.	Na^+.	K^+.
0	$131,9 \pm 10,9$	$26,8 \pm 5,3$	–	$24,9 \pm 2,9$
10	$180,6 \pm 12,2$	$20,6 \pm 2,6$	$164,6 \pm 10,4$	$20,7 \pm 4,7$
24	$209,6 \pm 17,6$	$18,3 \pm 2,1$	$176 \pm 4,8$	$18,6 \pm 2,3$

Durée de séjour à 0°C (h).	Coupes en présence de KCl 0,1 M.			
	Coupes n° 1.		Coupes n° 2.	
	Na^+.	K^+.	Na^+.	K^+.
0	$122 \pm 13,6$	$96,6 \pm 5,4$	$115,2 \pm 13,3$	$90,8 \pm 4,0$
10	$167,7 \pm 15,1$	$123 \pm 9,7$	$146,7 \pm 12,5$	$112,4 \pm 11,5$
24	$178,7 \pm 16,3$	$123,1 \pm 9,3$	$162,8 \pm 12,6$	$115,5 \pm 7,9$

Conclusions. — Si la diminution de la réponse respiratoire des coupes de cortex cérébral de Rat à l'action de KCl 0,1 M, après séjour en milieu physiologique à 0°C était due à une migration d'un constituant protéique

des noyaux neuroniques sur des structures ergastoplasmiques, on serait en droit de constater une répartition quantitativement différente des ions Na^+ et K^+ suivant le niveau de l'isocortex. Les coupes n° 1 comprennent les couches cytoarchitectoniques 1, 2 et 3, et les coupes n° 2 sont constituées par les couches 3, 4 et 5; ces couches cytoarchitectoniques présentent entre elles des différences considérables de densité cellulaire et du volume des corps cellulaires et des noyaux [(11), (12)]. Il s'avère donc indispensable d'établir une comparaison entre nos résultats d'ordre biochimique et nos études actuelles d'ordre histologique.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) N. MARKS et H. MC ILWAIN, *Biochem. J.*, 73, 1959, p. 401.
(2) L. S. WOLFE et H. MC ILWAIN, *Biochem. J.*, 78, 1961, p. 33.
(3) C. A. ASHFORD et K. C. DIXON, *Biochem. J.*, 29, 1935, p. 157.
(4) F. DICKENS et G. D. GREVILLE, *Biochem. J.*, 29, 1935, p. 1468.
(5) G. MAJNO et W. E. BUNKER, *J. Neurochem.*, 2, 1957, p. 11.
(6) K. A. C. ELLIOTT dans *Methods in Enzymology*, I, Academic Press, New-York, 1955, p. 3.
(7) Balance Vereenidge Draadfabriken, Nijmegen, Holland, modèle C.
(8) H. MC ILWAIN et R. RODNIGHT, *Practical Neurochemistry*, Churchill, London, 1962.
(9) A. AMES III et F. B. NESBETT, *J. Neurochem.*, 3, 1958, p. 116.
(10) Spectrophotomètre de flamme, type Varaf, Jobin et Yvon, Arcueil, France.
(11) A. POPE, *J. Neurophysiol.*, 15, 1952, p. 115.
(12) S. T. BOK, dans *Structure and Function of the Cerebral Cortex*, Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 7.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, 15, place Carnot, Nancy.*)

PHYSIOLOGIE PHONATOIRE. — *Révision générale de la genèse du timbre des voyelles humaines sur la base de l'étude expérimentale des phénomènes physiques ayant leur siège au sein de la cavité pharyngo-buccale pendant la phonation.* Note (*) de M. **Raoul Husson**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans la phonation, la cavité pharyngo-buccale est le siège d'une diffusion turbulente se superposant à une diffraction pariétale. La tranche d'air labiale terminale doit être considérée comme la seule source d'une propagation organisée, et son mouvement vibratoire forcé est fortement modulé par les impédances qui s'exercent sur ses deux faces.

1. Il a été admis, depuis plus d'un siècle, que la différenciation des voyelles humaines relevait du système d'idées suivant : la fourniture laryngée (pour un même individu, une même fréquence et une même intensité) serait la même pour toutes les voyelles, mais sa propagation de la glotte aux lèvres lui imposerait des distorsions d'amplitude épousant le spectre de « sons propres » correspondant à chaque configuration instantanée de la cavité pharyngo-buccale.

2. L'exploration, pendant la phonation, de la cavité pharyngo-buccale à l'aide de microphones de petites dimensions (méthode imaginée par F. Grémy), a fait entrer l'étude de la genèse du timbre des voyelles humaines dans une phase purement expérimentale. Poussée par nous depuis 1959 au Laboratoire de Psychophysiologie de la Sorbonne, cette étude a mis en évidence les résultats suivants :

1° Aucune « résonance » sensible n'a pu être mise en évidence en aucun point de la cavité (1). Seule est décelable une *absorption* énorme, provoquant une diminution rapide du niveau sonore de la glotte aux lèvres, accrue au passage des isthmes (2).

2° Le pavillon pharyngo-buccal est le siège d'une *diffusion turbulente* de grande intensité. Elle introduit nécessairement des termes rotationnels dans le champ sonore intracavitaire.

3. Ces résultats peuvent être rapprochés : *a.* d'une part, de la brièveté du pavillon pharyngo-buccal vis-à-vis des longueurs d'onde des fondamentaux laryngés; *b.* d'autre part, de sa configuration anfractueuse (comportant même un coude de 90° sous le voile du palais); *c.* enfin, du caractère particulier de l'attaque du pavillon au niveau du larynx, constituée par des jets d'air rythmés de très grande vitesse de fuite (dépassant parfois la vitesse du son) (3).

De l'ensemble de ces données, il résulte que :

1° une propagation par *ondes planes* (même non uniformes) paraît exclue au sein de la cavité pharyngo-buccale;

2° il est même douteux qu'une *propagation régulière* quelconque puisse se stabiliser au sein de cette cavité. Une telle propagation ne paraît s'organiser, en tout état de cause, qu'à la sortie de l'orifice buccal.

En conséquence, dans la formation des voyelles humaines, la véritable source sonore à considérer n'est pas le larynx, mais la dernière tranche d'air de l'isthme labial dont la vibration attaque l'air extérieur.

4. La vibration entretenue de la dernière tranche d'air labiale (de surface S) est *en première approximation* la solution « forcée » d'une équation différentielle de la forme classique (où y est le déplacement dans l'axe du pavillon) :

$$(1)\qquad \frac{d^2y}{dt^2}+f\frac{dy}{dt}+\omega_0^2y=\mathrm{D}(t)+\mathrm{F}(t)+\mathrm{A}(t)-\mathrm{S}[(\mathrm{R}+\mathrm{R}')+j(\mathrm{X}+\mathrm{X}')]\frac{dy}{dt}.$$

Dans cette relation formelle, écrite surtout pour faciliter le langage, les forces imposées que nous avons cru devoir faire figurer au second membre sont les suivantes :

1° D (t) représente l'action de la part de la fourniture laryngée transmise par *diffraction pariétale* au sein du conduit anfractueux pharyngo-buccal. Si sa valeur relative est mal connue, on peut admettre que sa distribution spectrale l'est approximativement.

2° F (t) représente l'action de la part éventuelle de la fourniture laryngée qui pourrait encore être transmise par *ondes quasi planes* par le pavillon (seule part prise en considération par les théories anciennes). Si sa valeur relative est mal connue, sa distribution spectrale résulte de celle de la fourniture laryngée (connue) traitée par la théorie classique des pavillons.

3° A (t) représente l'action de la *diffusion turbulente*. C'est une fonction aléatoire de moyenne temporelle nulle, dont le carré moyen $\overline{\mathrm{A}^2(t)}$, ainsi que la distribution spectrale, peuvent être considérés comme expérimentalement connus.

4° Le terme $\mathrm{S}[(\mathrm{R}+\mathrm{R}')+j(\mathrm{X}+\mathrm{X}')]$ représente la somme des impédances $\mathrm{S}(\mathrm{R}+j\mathrm{X})$ et $\mathrm{S}(\mathrm{R}'+j\mathrm{X}')$ qui s'exercent sur chacune des deux faces de la tranche d'air terminale. Elles peuvent être évaluées en assimilant cette dernière à un « piston plat » (Rayleigh) rayonnant à la fois vers l'extérieur et vers le larynx.

5° Il convient en outre d'observer que la fourniture laryngée elle-même, et par conséquent D (t) et F (t), sont fortement modulées par les impédances ramenées sur la source laryngée, comme de récents travaux l'ont montré [4], ce que ne met pas en évidence la linéarité de l'équation simplifiée (1).

5. La structure terminale de la voyelle émise, solution de l'équation (1), dépend donc des compositions spectrales de D (t), de F (t) et de A (t).

Mais il est remarquable qu'elle dépende aussi de la résistance extérieure R et de la réactance extérieure X au titre de paramètres, ce qui

établit que la structure d'une voyelle humaine dépend en toute rigueur *des propriétés acoustiques du local au sein duquel se trouve le sujet* (résultat que différents faits expérimentaux laissaient prévoir).

6. 1° La part de cette solution provenant du terme aléatoire A (*t*), représentant la diffusion turbulente, ne s'annule pas avec la fourniture laryngée : c'est la part de la composition acoustique générale de la voyelle qui, seule, subsiste en *voix chuchotée.* Elle provient du champ de diffusion « quasi-confiné » intra-cavitaire, et reproduit sensiblement le spectre de « sons propres » de la cavité pharyngo-buccale.

2° Aux intensités faibles de la *voix parlée conversationnelle* (moins de 50 dB à 1 m de la bouche), le terme A (*t*) est devenu négligeable devant D (*t*) et F (*t*). Les vitesses de fuite à travers la glotte demeurant faibles (moins de 50 m/s environ), le terme D (*t*) reste lui-même négligeable devant F (*t*), qui subsiste seul et dépend encore fortement du spectre de « sons propres » de la cavité pharyngo-buccale.

3° Aux grandes intensités du *chant théâtral* (de 100 à 135 dB à 1 m de la bouche), les vitesses de fuite à travers la glotte peuvent atteindre (et même dépasser) la vitesse du son ([3]), les termes A (*t*) et F (*t*) sont devenus tous deux négligeables devant D (*t*). Il est remarquable que ce terme ne dépende plus (ou presque plus) du spectre de « sons propres » de la cavité pharyngo-buccale, mais seulement de la fourniture laryngée, ce qui explique un résultat mis en évidence expérimentalement ([5]) dès 1960.

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) L. PIMONOW, P. POUTEAUX et R. HUSSON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 280.

([2]) R. HUSSON, *Physiologie de la Phonation*, Masson, Paris, 1962, p. 413.

([3]) R. HUSSON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3250.

([4]) R. HUSSON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2034.

([5]) R. HUSSON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 457.

ENDOCRINOLOGIE. — *Répartition des facteurs adipokinétiques diencéphalo-hypophysaires et rôle de la* pars intermedia *chez deux Reptiles varanidés.*

Note (*) de M. **René Godet** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons mis en évidence des facteurs adipokinétiques chez deux Reptiles varanidés et étudié leur répartition diencéphalohypophysaire. Le cortex et l'épiphyse sont inactifs, l'hypopthalamus et l'hypophyse sont actifs, chez les deux espèces. La *pars intermedia* chez *Varanus exanthematicus* dont l'adénohypophyse est involuée contient la presque totalité des substances adipokinétiques. Ce rôle nouveau dans la mobilisation des graisses de réserves est très important pendant le jeûne de la saison sèche.

Des facteurs hypophysaires sont capables de provoquer *in vivo* ou *in vitro* la mobilisation des graisses à partir des dépôts adipeux (2). Ces substances actives sur les graisses sont mises en évidence en dosant les acides gras libres sériques chez l'animal auquel ont été injectés les extraits hypophysaires, ou *in vitro* après incubation de tissus adipeux en contact avec les extraits dans un tampon approprié [(3), (4), (5)]. Ces méthodes ont permis de préciser avec la purification des extraits, leurs caractéristiques chimiques et physiques permettant de les séparer des hormones A. C. T. H., S. T. H., et M. S. H. qui possèdent également un certain pouvoir adipokinétique (6).

Nous avons recherché la présence de ces facteurs chez deux Reptiles varanidés dont nous avons précisé dans une Note précédente quelques caractéristiques (7). Il nous était apparu que le blocage sévère de l'adénohypophyse et des autres endocrines pendant la saison sèche établissait un régime métabolique lipidique. Quel était à ce moment l'origine des facteurs adipokinétiques ?

Les acides gras libres sont dosés par la méthode de Dole modifiée (8) après incubation dans des fioles de Warburg de matières grasses de varan mises en contact avec divers extraits obtenus par broyage dans du milieu de Ringer réfrigéré. Nous avons éprouvé simultanément et séparément l'activité adipokinétique du lobe pharyngien hypophysaire, du lobe intermédiaire associé au lobe nerveux, de la région hypothalamique, du cortex télencéphalique

Hypophyse			Acides gras libres	Incubation extrait (**).					
adéno.	inter.	Pancréas.	sériques (*).	T.	C.	E.	Ht.	I.	Ph.
Involution $\beta\alpha\delta\gamma$	30-33 %	Pas de cellules α et β	90-110	400	390	400	760	680	400
Involution $\beta\gamma$	5-7 %	Cellules α et β	20- 40	400	400	380	970	410	600

En haut : *varances exanthematicus* (v. e.).
En bas : *varances niloticus* (v. n.).
(*) En microéquivalents par litre.
(**) En microéquivalents par 100 g.
T, témoin; C, cortex; E, épiphyse; Ht, hypothalamus; I, *pars intermedia* et *pars nervosa;* Ph, portion pharyngienne.

et de l'épiphyse chez les deux varans. Les témoins sont obtenus par l'incubation de la même matière grasse dans le milieu de Ringer, avec dosage des acides gras libres avant et après dans les mêmes conditions.

Résultats et discussion (tableau). — Il n'y a pas d'activité adipokinétique dans le cortex et l'épiphyse; par contre cette activité est très marquée à partir des extraits hypothalamiques des deux varans. Au niveau de l'hypophyse la comparaison devient significative. La *pars intermedia* (p. i.) et *nervosa* (p. n.) de *Varanus exanthematicus* (V. e.) contiennent la presque totalité des substances actives contenues dans l'hypophyse, tandis que cette même portion est inactive chez *Varanus niloticus* (V. n.). Par contre les facteurs adipokinétiques sont notables dans l'adénohypophyse de V. n.

Pour discuter ces résultats il convient d'avoir présente à l'esprit la situation endocrinienne et métabolique des deux varanidés apparaissant dans le tableau. Tous les deux sont en jeûne mais seul l'un a subi le blocage endocrinien (V. e.), mettant en repos la thyroïde, le pancréas endocrine et la surrénale. Bien que ses échanges énergétiques soient alors très ralentis le taux des acides gras libres sériques est supérieur à celui de V. n. qui conserve un métabolisme glucidique évident. On sait que le jeûne provoque une élévation du taux des acides gras libres sériques mais il est clair que cela dépend du *mode énergétique utilisé* donc de l'état des glandes endocrines. Chez le varan où le jeûne de la saison sèche s'accompagne d'hypoactivité générale il n'y a augmentation des acides gras sériques que lorsque la voie lipidique devient privilégiée par la défaillance de la voie glucidique.

La p. i. représente chez V. e. un tiers de l'hypophyse. Quel est son rôle dans la libération des facteurs adipokinétiques ?

En fait nous avons étudié ensemble la p. i. et la p. n. en raison de leur imbrication structurale. Mais aucun auteur n'a signalé à notre connaissance le pouvoir adipokinétique des sécrétions de la p. i. La « pitocine » et la « pitressine » seraient inactives ([5]).

De plus tout récemment il vient d'être montré ([3]) que l'ocytocine entraîne une diminution de la concentration des acides gras non estérifiés dans le plasma de chiens non diabétiques ou rendus diabétiques par l'alloxane. Enfin nous avons observé que l'activité de la p. n. associée à la p. i. était nulle chez V. n. Donc nous pouvons mettre toute l'activité adipokinétique des extraits au crédit de la p. i. chez V. e.

Quelle est la nature des substances actives à ce niveau ? On a signalé l'inactivité *in vitro* de la M. S. H. ([9]) mais d'autres auteurs lui accordent un pouvoir adipokinétique ([2]). Il est certain que ces sécrétions existent chez V. e. comme en témoigne l'expansion mélanique, mais tout le pouvoir adipokinétique constaté doit-il être attribué à M. S. H. ? Ce sera à l'analyse de décider. Quoi qu'il en soit de leur nature, il est clair que la p. i. joue un rôle très important en tant que libératrice des substances adipokinétiques au moment où l'animal subit l'agression de la saison sèche.

Ainsi à la fonction mélanocinétique depuis longtemps accordée à la p. i. il y a lieu d'ajouter une nouvelle fonction adipokinétique; elle est essentielle ici puisqu'elle supplée à la défaillance de l'adénophypophyse. Mais il n'est pas impossible que ce rôle puisse également apparaître chez les Mammifères soumis à l'alternance climatique.

En conclusion : le rôle de la p. i. dans l'émission de substances adipokinétiques apparaît important pendant le jeûne.

(*) Séance du 13 mai 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle L. Dumas.

(2) C. H. Best et J. Campbel, *J. Physiol.* (London), 86, 1936, p. 190.

(3) J. Seifter et D. H. Baedet, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 91, 1956, p. 42.

(4) J. E. White et F. L. Engel, *J. Clin. Inverst.*, 37, 1958, p. 1556.

(5) E. Wertheimer et E. Shafrir, *Recent progress in hormone research*, Academy Press, New-York, 1960, p. 467-490.

(6) H. Friesen, J. Barret et E. B. Astwood, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 579-588.

(7) R. Godet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4977.

(8) M. R. Salaman et D. S. Robinson, *The enzymes of lipid Metabolism*, Pergamon Press, 1961, p. 218.

(9) A. Misky, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, D. 110, 1962, p. 42.

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dakar.*)

BIOLOGIE. — *Influence du rythme nycthéméral sur le cycle sexuel de quelques Rotifères.* Note (*) de M. **Roger Pourriot**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les observations faites *in vitro* sur trois espèces de Rotifères, *Notommata copeus*, *Notommata codonella*, *Trichocerca rattus*, montrent l'existence d'un cycle sexuel défini chez certaines souches avec apparition des femelles mictiques pendant les mois à héméropériode longue. Pendant les mois à héméropériode courte une prolongation artificielle de la durée d'éclairement peut provoquer l'apparition des mâles chez ces mêmes souches.

L'apparition des femelles mictiques — pondeuses d'œufs mâles parthénogénétiques et d'œufs durables après fécondation — chez les Rotifères est un phénomène biologique qui a attiré depuis longtemps l'attention des chercheurs; de nombreux travaux expérimentaux ont tenté d'élucider les causes de l'apparition de ces femelles dans les élevages réalisés au laboratoire. Le seul résultat positif obtenu à ce jour l'a été par un changement de nourriture (Luntz, Buchner) [1]; mise à l'épreuve sur nos propres souches, cette méthode ne nous est pas apparue comme donnant des résultats constants [2].

Observant, depuis deux à trois ans, la multiplication d'une cinquantaine d'élevages cloniques de diverses espèces de Rotifères nous nous sommes aperçus que certaines souches présentaient un cycle sexuel annuel bien défini. Ces souches appartenaient aux espèces suivantes : *Notommata copeus* Ehrenberg, *Notommata codonella* Harring et Myers, *Trichocerca rattus* (O. F. Müller). Pendant les mois d'automne et d'hiver la reproduction se faisait uniquement par parthénogenèse : au début du printemps apparaissaient des femelles mictiques donnant naissance aux mâles; les deux sortes de femelles coexistaient jusqu'au mois d'août environ; les femelles mictiques disparaissaient alors vers cette époque et seules subsistaient les femelles amictiques jusqu'au printemps suivant.

Les conditions d'élevage étaient sensiblement constantes : température voisine de 20°C, milieu toujours identique, nourriture également semblable durant toute l'année : *Mougeotia* sp. pour *Notommata copeus*, *Closterium acerosum* (Schrank) pour *N. codonella* et *Stigeoclonium tenue* Kütz. pour *Trichocerca rattus*. Le seul facteur extérieur variable étant la durée du jour, nous avons réalisé une série d'expériences afin de vérifier si une héméropériode longue pouvait provoquer l'apparition des femelles mictiques.

Les expériences ont eu lieu essentiellement pendant les mois de janvier et février, à une température moyenne d'environ 20°C (variations de 18 à 24°C). Deux souches de *Notommata copeus* ont été choisies, pour leur facilité de manipulation, comme premier matériel d'étude.

Toutes les expériences ont été conduites de façon identique : un nombre fixe (10) de femelles amictiques issues des élevages était introduit dans 15 ml de milieu d'élevage contenu dans une boîte de Pétri; les animaux étaient alimentés de *Mougeotia* ou de *Spirogyra*; le milieu d'élevage habituel est composé ainsi : $Ca(NO_3)_2$, 13 mg; KNO_3, 33 mg; $MgSO_4$, 10 mg; HK_2PO_4, 13 mg; extrait de *Sphagnum*, 50 ml; H_2O bidistillée, 1 000 ml.

L'extrait de *Sphagnum* (E. S.) est à longue échéance nécessaire aux algues et bénéfique aux animaux mais peut être supprimé au moins pendant un certain temps.

Deux séries de témoins ont été effectuées; dans la première les animaux étaient simplement laissés dans les conditions naturelles d'éclairement : environ 9 h de lumière solaire (S) à l'époque des expériences; dans la deuxième série les animaux étaient soumis à une obscurité totale.

Une troisième série d'animaux a été soumise en sus de l'éclairage naturel à un éclairage électrique (E) produit par deux lampes de 25 W sous une tension de 24 V. Cet éclairage supplémentaire fonctionnait de 6 à 21 h et constituait ainsi une héméropériode artificielle de 15 h. Une dernière série d'expériences a consisté à soumettre les animaux à un éclairage continu émanant d'une lampe de 25 W sous tension de 115 V.

Les animaux ont été régulièrement suivis pendant trois semaines.

Quelques-uns des résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Expérience n^{os}	Milieu.	Nourriture.	Durée de l'héméropériode (h).	Nature de l'éclairage.	Apparition des œufs ♂.	% des œufs ♂ au 11e jour.	Nombre d'œufs de durée au 21e jour.
1....	+ E. S.	*Spirogyra*	0	Néant	Néant	0	0
2....	+ E. S.	*Mougeotia*	9	Solaire	»	0	0
3....	+ E. S.	*Spirogyra*	9	»	»	0	0
4....	+ E. S.	*Mougeotia*	15	S + E	Le 8e jour	47	86
5....	Minéral	*Spirogyra*	15	S + E	Le 7e jour	68	126
6....	+ E. S.	»	15	S + E	Le 7e jour	83	254
7....	+ E. S.	*Spirogyra*	24	S + E	Le 8e jour	79	262

L'examen de ce tableau montre que :

— un changement de nourriture (de *Mougeotia* sur *Spirogyra*) est inefficace pour obtenir l'apparition des mâles et la production d'œufs de résistance (expérience n° 3);

— les femelles mictiques apparaissent aussi bien dans un milieu purement minéral; les algues fournies comme aliment avaient été, bien entendu, débarrassées de leur milieu de culture afin d'éviter autant que possible l'introduction de composés organiques;

— à partir d'un certain seuil d'action, non délimité encore, la réaction des animaux est très probablement totale et d'emblée maximale (et non

proportionnelle à la durée d'illumination) puisqu'en lumière continue la proportion de mâles obtenus est sensiblement la même qu'en héméropériode de 15 h (expériences nos 6 et 7).

On serait tenté de penser à une action indirecte de la nourriture, soumise au même cycle photopériodique, les algues ayant un métabolisme différent selon les conditions de culture. Il n'en est rien : des *Notommata* laissées en héméropériode de 9 h et nourries d'algues cultivées en héméropériode de 15 h n'ont fourni dans leur descendance que des femelles amictiques. Il est indispensable que les animaux soient eux-mêmes exposés aux rayons lumineux pendant un laps de temps suffisant pour obtenir la production de mâles.

La seconde souche de *N. copeus* placée dans les mêmes conditions que la première a réagi de façon semblable; mais chez cette souche la réaction était moindre; le pourcentage d'œufs mâles obtenus n'a pas dépassé 15 %. Le nombre d'œufs de durée produit lors du cycle annuel naturel ou provoqué expérimentalement s'est également toujours montré plus faible.

Dans les collections d'eau naturelles, nous avons rencontré des femelles mictiques en avril; d'autres auteurs (Weber, Wesenberg-Lund, Donner [3]) ont récolté des mâles en mai et juillet, donc pendant les mois à longue durée d'insolation; ces observations concordent bien avec les expériences ci-dessus. Les femelles amictiques peuvent être récoltées du printemps à l'automne; du fait que ces animaux sont généralement peu nombreux et qu'ils déposent leurs œufs sur les supports environnants, il n'existe pas suffisamment de données pour conclure nettement que l'espèce se comporte dans la nature comme au laboratoire; néanmoins il nous semble qu'il y ait de fortes chances pour qu'il en soit ainsi.

Une souche d'une autre espèce de *Notommata*, *N. codonella* [4] a réagi selon un processus identique mais a présenté un temps de latence (temps séparant la mise en période de jour long de l'apparition des premiers œufs mâles) plus élevé. Ce temps a été d'environ une vingtaine de jours au lieu d'une semaine chez *N. copeus*. La proportion d'œufs mâles obtenus en cinq à six semaines avec des nourritures différentes (*Hæmatococcus pluvialis* Flotow., *Closterium acerosum* ou *Penium margaritaceum* Ralfs) a été de 21 à 27 %.

Enfin, dans une souche de la troisième espèce expérimentée, *Trichocerca rattus*, alimentée uniquement de *Stigeoclonium tenue* nous avons observé l'apparition des mâles une semaine après la mise en héméropériode longue; en 14 jours les proportions d'œufs mâles puis d'œufs de durée ont atteint des valeurs élevées (en raison de la petitesse des œufs, nous n'avons effectué aucune mesure quantitative).

En conclusion, il semble bien démontré qu'une héméropériode longue peut provoquer l'apparition des mâles chez certaines espèces de Rotifères; des races d'une même espèce, de provenances différentes, paraissent réagir différemment.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) P. DE BEAUCHAMP, *Bull. Biol. France-Belgique*, 62, 1928, p. 52-125.

(2) R. POURRIOT, *Hydrobiol.*, 9, 1957, p. 60-65.

(3) J. DONNER, *Österreich. Zool. Zeits.*, 5, nos 1-2, 1954, p. 30-117; E. WEBER, *Rev. Suisse Zool.*, 5, 1898, p. 263-785; C. WESENBERG-LUND, *Mem. Acad. Roy. Sciences et Lettres Danemark*, 9e série, 2, no 1, 1930, 230 pages.

(4) *N. B.* — Cette espèce est à ma connaissance citée dans ce travail pour la première fois dans les *Annales des faunes européennes*. Nous l'avons récoltée à plusieurs reprises et quelquefois même en abondance. Il est probable qu'elle a dû être souvent confondue avec *N. cerberus* Gosse à laquelle elle ressemble à première vue mais dont elle se distingue, entre autres caractères, sans difficulté par l'allure du repli cuticulaire supra-anal, beaucoup plus large et non échancré chez *N. codonella*.

(*Centre de Recherches Hydrobiologiques du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *Sur l'inactivation de la streptomycine par l'*ATP-K⁺ *et quelques aspects électroniques de cette action.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot** et M. **Michel Faguet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'addition d'ATP-K⁺ au milieu de culture contenant la streptomycine à dose inhibitrice permet la croissance de *Staphylococcus aureus* et d'*Escherichia coli*. Une interprétation électronique de cette action est donnée.

Dans un Mémoire non encore paru ([1]), nous décrirons plus particulièrement les expériences ayant montré que l'addition d'ATP-K⁺ à des milieux de culture complexes contenant des quantités de streptomycine suffisantes pour bloquer la croissance des cultures d'un staphylocoque ou d'un colibacille, permettait à ces deux germes, l'un gram-positif, l'autre gram-négatif, de poursuivre leur croissance.

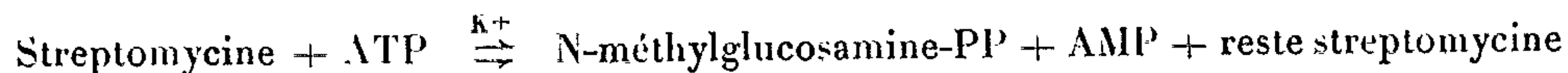
Nous dirons seulement ici que, dans ces expériences, toutes nos cultures ont été faites en eau peptonée à 3 % (peptone SC) et glucosée à 3 ‰. Leurs courbes de croissance furent enregistrées automatiquement par le microbiophotomètre électronique M. E. C. I. ([2]) et les variations du taux de croissance de ces cultures furent déterminées par l'étude de ces courbes.

Dans cette Note, nous étudierons plus spécialement quelques aspects théoriques de cette action.

Résultats théoriques. — La streptomycine est formée de trois cycles : N-méthylglucosamine, streptose et streptidine. La N-méthylglucosamine et la streptidine sont liées à la streptose par des liaisons assez labiles $H_2C\ldots O\ldots CH$.

En présence d'ATP-K⁺, en plus de la décomposition de la streptomycine, il y a phosphorylation d'un ou de plusieurs des cycles qui la constituent. Puisque la croissance de la culture reprend, il est vraisemblable que l'un des cycles phosphorylés agit comme métabolite, dans une des synthèses nécessaires à la formation des bactéries. Nous avons fait, à l'aide de la chimie électronique, une étude théorique de la phosphorylation de chacun des cycles liés à la streptose, en présence d'ATP-K⁺ dans le milieu de culture. Nous avons utilisé la méthode des orbitales moléculaires, dans l'approximation L. C. A. O.

1° *N-méthylglucosamine*-K⁺-ATP. — Le calcul des charges (*fig.* 2) montre que le sommet le plus positif est celui se trouvant dans la streptomycine lié à la streptose, avant sa dissociation. Ce sommet est celui occupé par l'atome C (+ 0,95) qui a le plus de chance de se lier par une liaison électrostatique à o (— 0,94) du groupement phosphate. On a alors dans le milieu de culture la réaction :



Streptomycine + ATP $\overset{K^+}{\rightleftharpoons}$ N-méthylglucosamine-PP + AMP + reste streptomycine

La N-méthylglucosamine-PP peut-elle jouer le rôle de métabolite dans la croissance des bactéries ? Les résultats expérimentaux nous ont montré que l'action de l'ATP-K^+ était plus forte à concentrations égales, pour le staphylocoque que pour le colibacille. Les staphylocoques, bactéries gram-positives, ne possèdent qu'un petit nombre d'acides aminés dans leur membrane qui contient en assez grande quantité un amino-sucre : l'acide

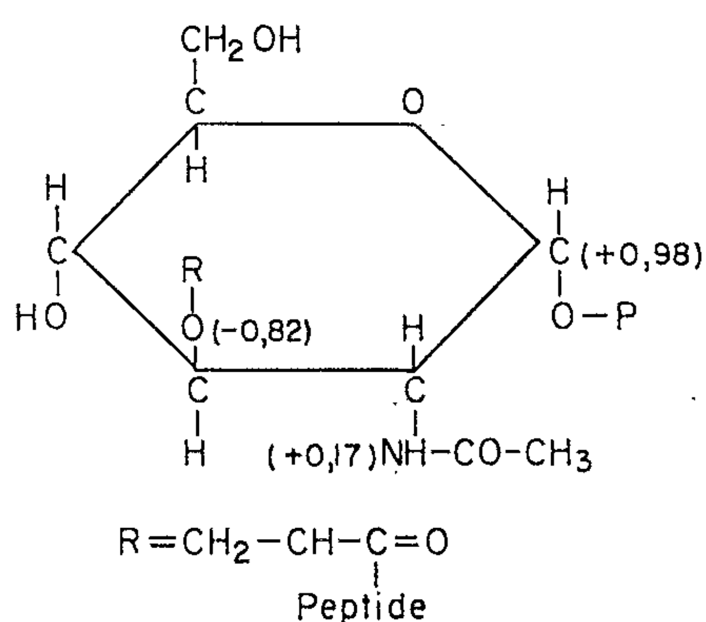


Fig. 1.

muramique [3]. Cet acide muramique forme un métabolite à l'aide d'uridine-5-pyrophosphate et de N-acétylglucosamine. Il existe également dans les bactéries gram-négatives, mais en quantité beaucoup plus faible.

Ce métabolite intervient dans la membrane des bactéries dans la synthèse des peptides. Or cette synthèse a lieu sur le cycle N-acétylglucosamine. C'est donc la N-acétylglucosamine qui est la partie active du métabolite et l'on doit alors supposer que c'est le cycle N-méthylglucosamine de la streptomycine qui rétablit la croissance après sa phosphorylation par ATP-K^+.

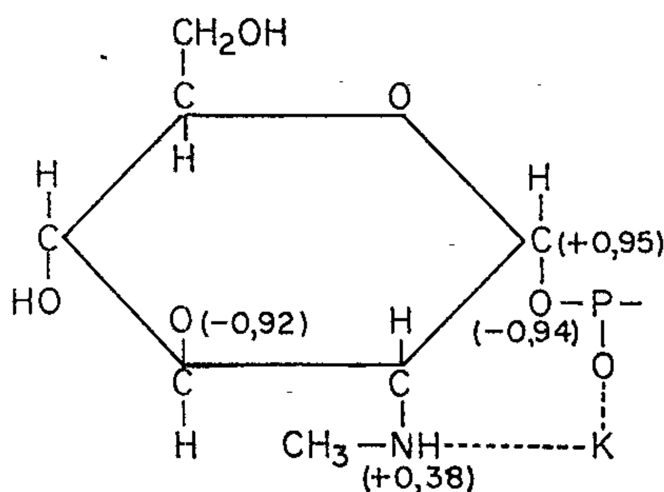


Fig. 2.

Le calcul de la répartition des charges, dues aux électrons mobiles sur les atomes de l'acide muramique, donne le sommet le plus positif C (+ 0,95) comme étant lié à l'uridine-5-phosphate. Ce sommet correspond au sommet C (+ 0,98) de la N-méthylglucosamine de la streptomycine (*fig.* 1 et 2). Ces deux cycles se lient donc par le même sommet

à l'uridine-5-phosphate lors de la synthèse du métabolite nécessaire à la formation de la membrane bactérienne.

D'autre part, ce même calcul montre que dans l'acide muramique, le sommet où s'effectue la synthèse des peptides est celui qui possède le o (— 0,82), c'est-à-dire celui qui est le plus chargé négativement. Le même calcul effectué sur la N-méthylglucosamine de la streptomycine montre que le sommet occupé par o (— 0,92) est celui qui possède la plus grande charge négative et qu'il correspond par sa position à o (— 0,82) de l'acide muramique comme on peut le voir sur les figures 1 et 2.

2° *Streptidine*-ATP-K^+. — Ce cycle lié à la streptose dans la streptomycine possède deux sommets auxquels sont liés un groupement guanidine.

En présence de ATP-K^+, ce sont eux qui subissent la phosphorylation. Ce sont sans doute ces groupements guanidine qui sont utilisés dans la bactérie *E. coli* pour la formation de purine *de novo* lors du traitement par la streptomycine [1]. Ces purines produites en excès et non utilisées sont alors rejetées ainsi que K^+.

Discussion. — Quelles hypothèses peut-on formuler d'après les résultats expérimentaux et les résultats de calculs donnés par l'étude théorique ? On peut en déduire que c'est le cycle N-méthylglucosamine qui intervient après phosphorylation pour permettre la croissance des bactéries. En présence d'ATP-K^+ la streptomycine libère une méthylglucosamine-PP qui peut permettre de nouveau la synthèse d'un acide muramique un peu modifié dans sa structure chimique, mais qui réalise cependant au même site la synthèse des peptides. La membrane des bactéries-filles aurait alors un aminosucre où un groupement méthyl remplace le groupement acétyl de l'acide muramique.

En absence de ATP-K^+, le sommet qui devrait être phosphorylé reste lié directement à la streptose.

La streptomycine agit donc comme antimétabolite dans la synthèse de l'acide muramique et, de ce fait, inhibe la formation de la membrane bactérienne, d'où son pouvoir inhibiteur sur la croissance.

Ce fait pourrait expliquer la nécessité de la présence de streptomycine pour la croissance de certains mutants qui doivent posséder dans leur membrane la N-méthylglucosamine. Pour ce mutant, la streptomycine fournirait un métabolite.

Lorsque la dissociation de la N-méthylglucosamine a lieu par phosphorylation dans le milieu de culture, il y a formation de nouvelles membranes et non pénétration de la streptidine. Par contre, si cette phosphorylation se fait dans la bactérie après pénétration de la streptomycine, il y a action de la streptidine qui dévie le métabolisme des purines qui, n'étant pas produites là où a lieu la synthèse du RNA, empêche la formation de celui-ci.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) Ce Mémoire doit paraître en 1963 dans les *Annales de l'Institut Pasteur.*

(2) M. FAGUET, *Ann. Inst. Pasteur,* 97, 1959, p. 177-187; *La photoélectricité dans l'enregistrement de la croissance bactérienne,* préface de J. TRÉFOUËL, Herman, Paris, 1941, nº 898.

(3) M. R. J. SALTON, *Microbial Cell Walls,* J. Wiley, New-York, 1960, p. 25-57.

(4) H. ROTH, H. AMOS et B. D. DAVIS, *Biochem. Biophys. Acta,* 37, 1960, p. 398.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

ENZYMOLOGIE. — *Détermination relative du poids moléculaire d'enzymes non purifiées par la méthode du tamis moléculaire.* Note (*) de M. **Motohiro Iwatsubo** et Mlle **Andrée Curdel**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La courbe représentant la variation des volumes d'élution avec le poids moléculaire de quelques protéines est bien définie; elle semble donc pouvoir constituer une courbe d'étalonnage utilisable pour des déterminations relatives.

Les travaux de Porath et ses collaborateurs [1], à Uppsala, ont montré que les propriétés des tamis moléculaires, comme les gels de dextrane (Sephadex), sont telles que les volumes d'élution, en milieu de force ionique suffisante, ne dépendent que du volume moléculaire. Il était donc tentant d'appliquer cette méthode à la détermination relative des poids moléculaires des protéines dont les volumes spécifiques sont très voisins. Récemment Andrews [2] et ses collaborateurs ont étudié de cette façon, sur des colonnes d'agar, les poids moléculaires de quelques protéines. Nous présentons ici les résultats obtenus sur colonne de Sephadex G 100. Ils font apparaître une relation entre les volumes d'élution de protéines de poids moléculaires connus et ces poids moléculaires. En utilisant des protéines témoins mélangées à nos échantillons, nous avons appliqué cette méthode à la détermination du poids moléculaire de la D-lactico-déshydrogénase de la levure (D-LDH).

Méthode. — Le Sephadex G 100 et la colonne 28 × 400 sont préparés selon [1]. On a équilibré le gel pendant 24 h contre le tampon d'élution : phosphate 20 mM, pH 7,2 contenant du sulfate d'ammonium 0,8 M (Γ 2,6) pour éviter l'effet de charge entre les protéines et le Sephadex. On dépose 4 ml de la solution contenant le mélange des enzymes dans le tampon d'élution, on commence l'élution aussitôt par addition du tampon. On recueille des fractions de 3,5 ml. Nous avons utilisé comme protéines témoins les enzymes suivantes : cytochrome b_2, P. M. 186 000 [3]; alcool-déshydrogénase de la levure (ADH), P. M. 130 000 (*voir* ci-dessous); triose phosphate déshydrogénase du muscle (TDH), P. M. 120 000 [4]; méthémoglobine (Methb), P. M. 64 000. Il s'agit pour tous de préparations cristallisées plusieurs fois. Les enzymes témoins utilisées ont toutes été cristallisées plusieurs fois. Leur activité est déterminée selon les méthodes classiques. La concentration de la méthémoglobine est mesurée par la densité optique à 540 mμ.

Résultats. — La figure 1 montre les diagrammes d'élution d'enzyme de différents poids moléculaires. Les pics d'élution sont symétriques, sauf pour la méthémoglobine dont le pic présente une légère dissymétrie vers l'arrière. Il est possible qu'une partie de méthémoglobine se soit dissociée en deux sous-unités à cause de la force ionique élevée [5]. Avec la méthémo-

globine plus diluée, on a effectivement trouvé le volume caractéristique d'élution de la demi-molécule.

Nous avons pris comme volume caractéristique d'élution de chaque enzyme l'abscisse de l'axe de symétrie de chaque pic des diagrammes d'élution (*fig.* 1); c'est la définition qui permet la meilleure précision sur la valeur de ce volume d'élution pour chaque protéine.

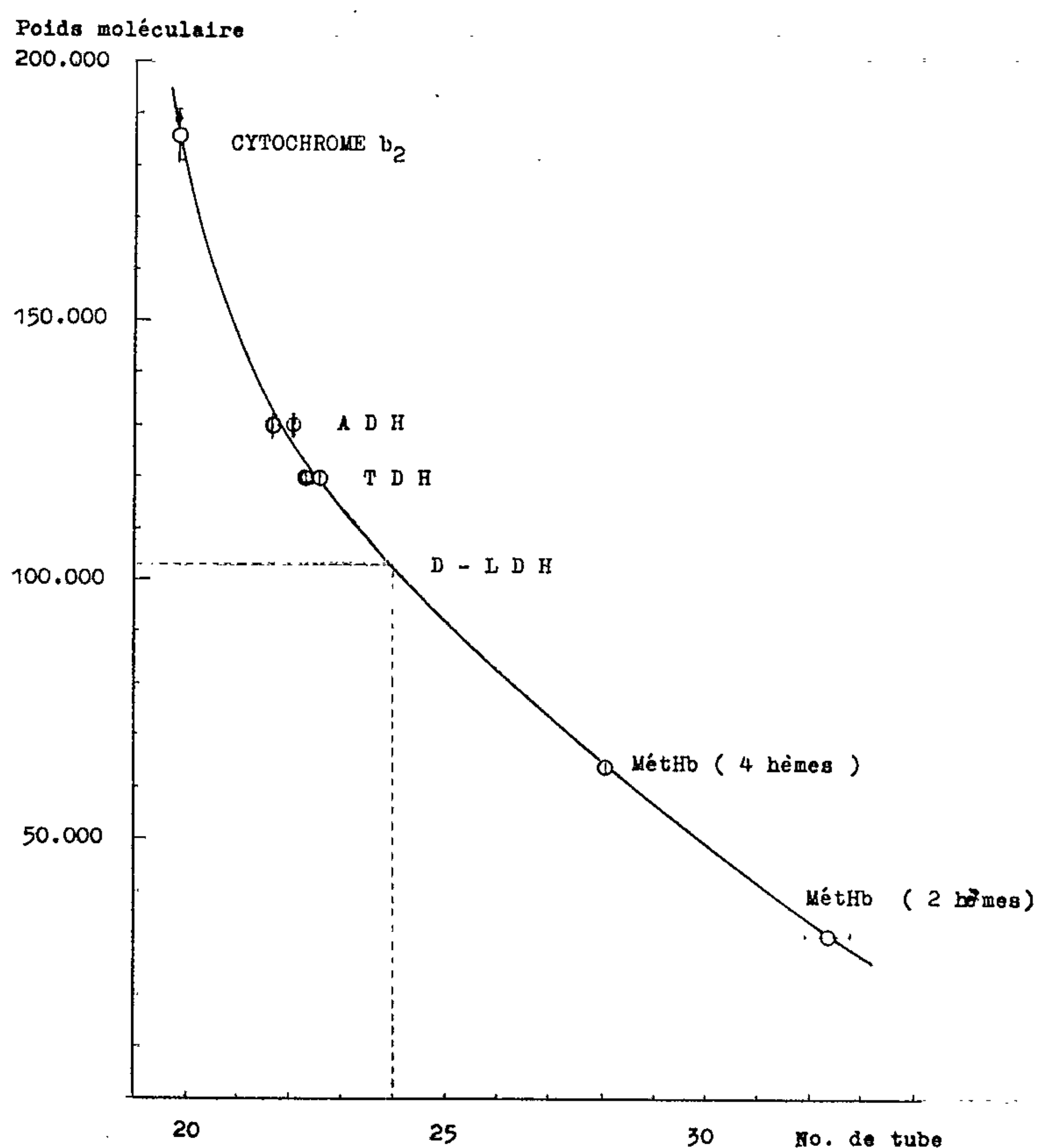


Fig. 1. — Diagramme d'élution d'un mélange de différentes protéines.

Volume déposé : 4 ml contenant D-LDH (55 mg/ml), pureté 1 %; ADH : 10 à 12 mg; hémoglobine, 35 mg; cytochrome b_2, 10 mg.
Force ionique : 2,6.
Ordonnées : Activité relative des enzymes ou densité optique de la méthémoglobine à 540 mμ.
Abscisses : Volume d'élution de la colonne de Séphadex G 100.
Fractionnement par 3,5 ml.

La courbe obtenue en portant le poids moléculaire en fonction du volume caractéristique d'élution (*fig.* 2) est bien définie, les points présentant une très faible dispersion.

Quatre expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions, une autre ayant été faite à force ionique plus faible. La reproductibilité est excellente. Cette courbe peut donc être considérée comme une courbe d'étalonnage. La valeur du poids moléculaire de la D-LDH lue sur celle-ci,

est de 103 000 ± 2 %, l'imprécision correspondant au décalage maximal entre les valeurs obtenues. C'est la précision sur les poids moléculaires des protéines témoins qui constitue en fait le facteur limitant.

Pour la D-LDH, la protéine la plus proche est la triose-phosphate-déshydrogénase (TDH) dont le poids moléculaire a été déterminé très précisément par Taylor et ses collaborateurs ([4]). La petite incertitude dans la détermination du volume caractéristique d'élution de l'hémoglobine due à la dissociation de celle-ci ne cause pas d'erreur importante dans la détermination. Le poids moléculaire de l'ADH de levure d'après la détermination effectuée à la Station d'Ultracentrifugation du C. N. R. S. sur

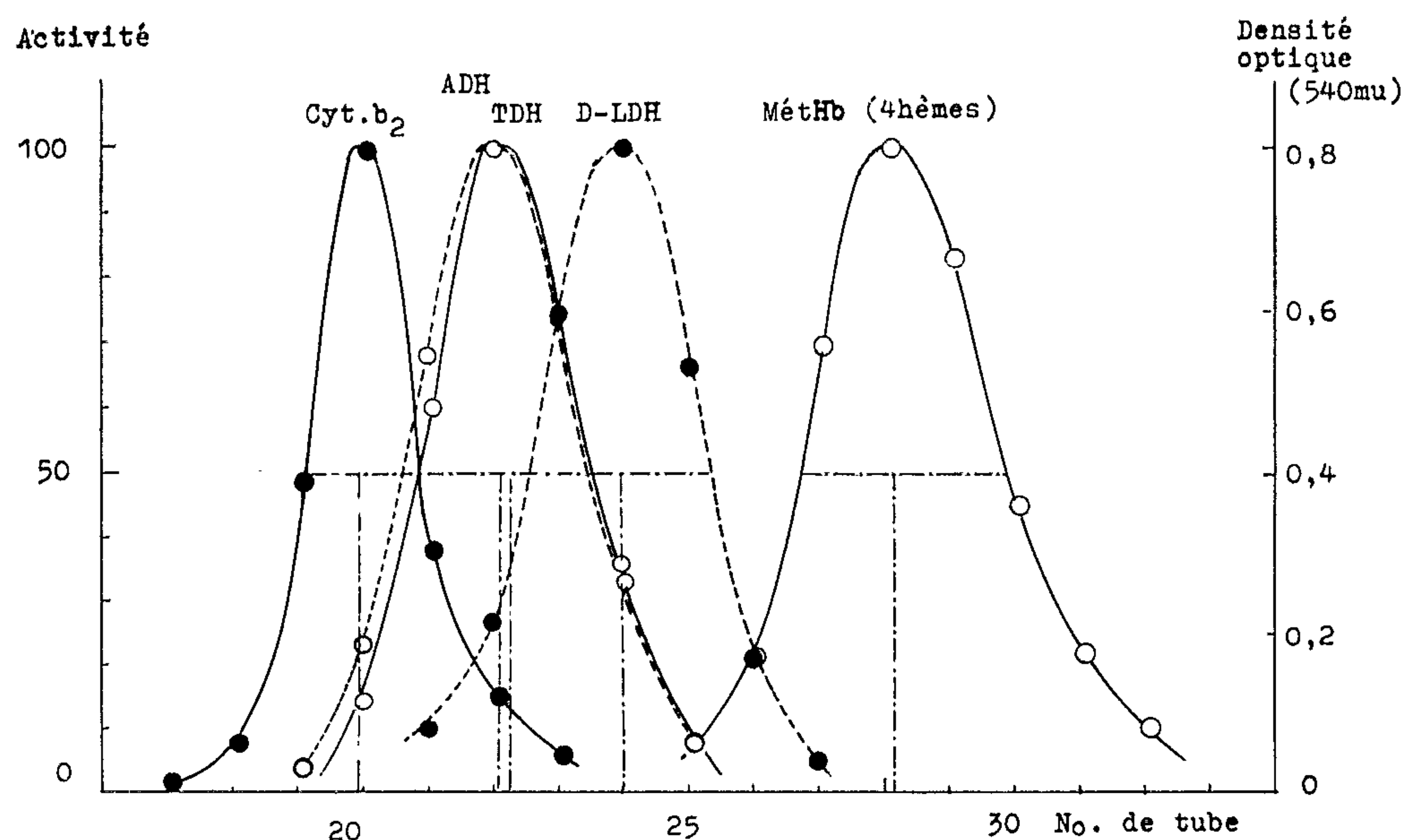


Fig. 2. — Variation du volume d'élution avec le poids moléculaire. Courbe d'étalonnage d'une colonne de Séphadex G 100.

notre préparation (méthode d'approche de l'équilibre de sédimentation), de même que d'après Armstrong et ses collaborateurs ([5]), est égal à 130 000.

Si l'on tient compte de la précision avec laquelle ont été déterminés les poids moléculaires des protéines témoins et la différence possible de volume spécifique (± 1,5 %), on peut estimer le poids moléculaire de la D-LDH à 103 000 ± 5 %. La détermination relative du poids moléculaire de la D-LDH estimée par ultracentrifugation sur gradient de saccharose a donné la valeur 105 000 ± 5 % ([6]).

En conclusion, cette méthode, qui apparaît ici comme valable d'après les résultats déjà obtenus, peut être très précieuse pour estimer les poids moléculaires d'enzymes non purifiées.

Cependant l'évaluation ainsi faite ne pourra être considérée comme définitivement valable qu'après contrôle avec une méthode de principe

différent, par exemple la méthode d'ultracentrifugation relative sur gradient de saccharose. En effet, la méthode du tamis moléculaire sur Sephadex n'est théoriquement valable que pour des molécules parfaitement rigides, de taille définie, n'interagissant pas avec les molécules de dextrane.

Ce travail a été effectué grâce à une subvention du Comité de Biologie moléculaire (Fonds de développement de la Recherche Scientifique et Technique).

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) P. FLODIN, *Dextran gels and their applications in gel filtration*, Uppsala, 1962.
(2) P. ANDREWS, *Nature*, 196, n° 4849, 1962, p. 46.
(3) A. ROSSI-RANELLI, E. ANTONINI et A. CAPTO, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 391.
(4) TAYLOR et C. LOWRY, *Biochem. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 109.
(5) J. MC D. ARMSTRONG, J. H. COATES et R. K. MORTON, *Biochem. J.*, 86, 1963, p. 136.
(6) M. IWATSUBO et A. CURDEL (sous presse).

(Service de Biophysique, Institut de Biologie physico-chimique, Paris.)

VIROLOGIE. — *Sur le développement d'un mutant guanidine-exigeant du poliovirus* (¹). Note (*) de MM. ANDRÉ LWOFF, ALEXANDRE KOCH et Mme MARGUERITE LWOFF, présentée par M. Jacques Tréfouël.

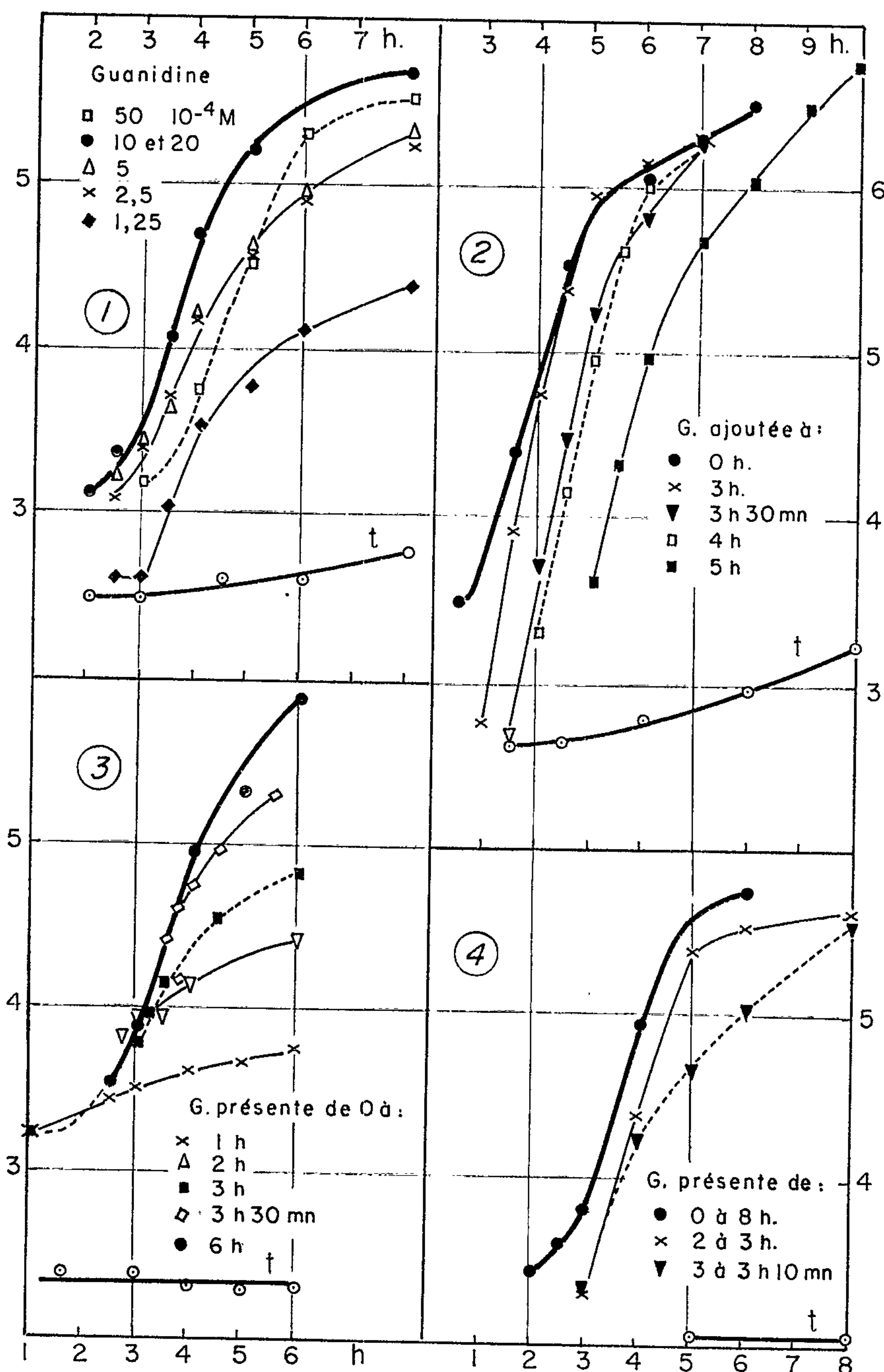
Un mutant du poliovirus type I ne se développe pas en l'absence de guanidine. Celle-ci est nécessaire à la réalisation d'un événement critique qui gouverne la multiplication du virus. Une fois produit l'événement critique, probablement la formation d'une RNA-polymérase, le cycle viral peut se dérouler en l'absence de guanidine.

Le développement du poliovirus, comme celui de certains autres entérovirus, est inhibé par la guanidine. Dans un milieu additionné de guanidine, on sélectionne soit des mutants résistants, soit des mutants exigeants (²). Nous nous sommes demandé pourquoi la guanidine était indispensable au développement des mutants exigeants. Nous avons étudié la souche exigeante mise à notre disposition par notre collègue B. Loddo.

Le développement du poliovirus type I a été suivi au cours d'un seul cycle. Les cellules infectées et lavées sont mises en suspension dans un milieu nutritif (³). Le milieu est ou non additionné de guanidine. Celle-ci est ajoutée à des moments divers du cycle ou supprimée à des moments divers par lavage des cellules. On voit (*fig.* 1 à 4) que le développement est nul ou négligeable en l'absence de guanidine, alors qu'il est normal en sa présence.

L'expérience représentée sur la figure 1 montre que le développement optimal correspond à une concentration en guanidine de 10 et 20.10^{-4} M. Les courbes correspondant à ces deux concentrations coïncident. Pour une concentration supérieure, 50.10^{-4} M, la phase latente est augmentée et le rendement final diminué. Pour les concentrations 5, 2,5 et $1{,}25.10^{-4}$ M, le développement est plus lent qu'en présence de la concentration optimale et le rendement moins élevé. Les courbes correspondant à 5 et $2{,}5.10^{-4}$ M coïncident.

1° La guanidine a été introduite à des moments divers du cycle (*fig.* 2). Le développement du virus s'effectue de la même manière, que la guanidine soit ajoutée à 0 h ou après 1 ou 2 h. On voit que si la guanidine est ajoutée après 3 h, elle permet un développement peut-être plus rapide que dans les témoins, puisque la courbe de développement qui démarre à 3 h rattrape vers 4 h 30 mn la courbe correspondant à l'addition à temps 0. Lorsque la guanidine est introduite après 3 h 30 mn, 4 et 5 h, le développement est déclenché et se poursuit normalement. Lorsque le titre en virions atteint 10^5 p. f. u./ml, le décalage des courbes, en fonction



En abscisses, le temps en heures. Le temps o correspond au transfert à 36° des suspensions des cellules infectées et lavées, c'est-à-dire au début du développement viral.
En ordonnées, le logarithme (base 10) du nombre d'unités formant des plages. G, guanidine; *t*, témoin sans guanidine.

(1) Développement viral en fonction de la concentration en guanidine.

(2) Développement viral après addition de G à temps divers.

(3) Effet de la suppression de G. Celle-ci a été ajoutée à temps o, supprimée à temps divers. Pour ceci, on centrifuge la suspension cellulaire pendant 6 mn et le culot est repris dans un milieu sans G. Le contact avec G est donc, en réalité, supprimé 8 mn environ après le temps indiqué.

(4) Effet de G présente de 2 à 3 h et de 3 h à 3 h 10 mn.

du temps d'addition de la guanidine, 3 h, 3 h 30 mn, 4 et 5 h, est respectivement de 15, 50, 60 et 120 mn. De cette expérience il résulte : *a.* que toute la phase primaire latente du développement viral se déroule normalement en l'absence de guanidine; *b.* que le cycle est bloqué en l'absence de guanidine et qu'il démarre dès l'addition de guanidine la multiplication étant alors exponentielle.

2° La guanidine a été ajoutée à temps 0 et supprimée à temps divers (*fig.* 3). Si elle est supprimée à 1 h, le développement est très réduit. Il est plus abondant si la guanidine est enlevée après 2 h, 3 h et surtout 3 h 30 mn. Enfin, la présence de guanidine de 2 à 3 h permet un développement quasi normal (*fig.* 4), sa présence de 3 h à 3 h 10 mn, un développement aussi abondant quoique plus lent.

Dans une expérience qui n'est pas représentée ici, la présence de guanidine de 1 h à 1 h 10 mn et de 2 h à 2 h 10 mn n'a permis qu'un développement viral négligeable tandis que sa présence de 3 h à 3 h 10 mn a été suivie d'un développement quasi normal. Pour que la guanidine puisse exercer son action, il faut manifestement que soit révolu quelque événement de la phase primaire.

Chez le poliovirus la phase de production exponentielle de virions est caractérisée par une multiplication exponentielle du RNA viral et, nécessairement, par une synthèse correspondante de protéines virales antigéniques. Les constituants du virion sont synthétisés environ 30 mn avant sa morphogenèse ([4]). Comme la production de virions par la souche exigeante peut se poursuivre pendant au moins 5 h après la suppression de la guanidine, on doit conclure que la synthèse du RNA et des protéines virales chez la souche exigeante peut se produire en l'absence de guanidine extrinsèque, ceci à la condition que la guanidine ait été présente pendant quelques minutes à un moment déterminé du cycle, moment qui se situe à la fin de la période latente. En fait, la guanidine commande le déclenchement de la période secondaire de la phase végétative. Elle est indispensable à la réalisation d'un certain événement critique du cycle dont dépend la transition entre la phase primaire latente et la phase secondaire caractérisée par la multiplication du RNA viral et la production de virions.

Un tel événement critique a déjà été révélé au cours de l'étude de l'effet des températures supra-optimales, et l'hypothèse émise qu'il correspondrait à la formation d'une RNA-polymérase virale ([5]). La phase primaire serait essentiellement une phase de synthèse de la structure « primaire », de la caténa, de la polymérase. La synthèse de la caténa ne serait pas bloquée par les températures supra-optimales ni, chez les souches exigeantes, par le défaut de guanidine. Chez les souches exigeantes, la guanidine serait nécessaire à la réalisation d'une structure d'un ordre plus élevé, secondaire, tertiaire ou quaternaire, qui déterminerait l'activité enzymatique de la protéine. Cette hypothèse rend compte des faits observés.

De travaux encore inédits, dont les auteurs nous ont autorisés à faire état ([6]), il résulte que chez les souches exigeantes : *a*. il n'y a pas de synthèse de RNA-polymérase virale en l'absence de guanidine; *b*. que cette enzyme est formée après addition de guanidine; *c*. que la guanidine n'est pas nécessaire pour l'activité de l'enzyme *in vitro*. Ces données concernant la polymérase sont en harmonie avec nos expériences et nos conclusions.

(*) Séance du 27 mai 1963.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

([2]) B. LODDO, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sperim.*, 38, 1962, p. 1047; B. LODDO, S. MUNTONI, A. SPANEDDA, G. BROTZU et W. FERRARI, *Nature*, 197, 1963, p. 315; N. LEDINKO, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 309.

([3]) A. LWOFF et M. LWOFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 469-477.

([4]) J. E. DARNELL et H. EAGLE, *Adv. Virus Res.*, 7, 1960, p. 1-22.

([5]) A. LWOFF, B. ROIZMAN et M. LWOFF, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2462; A. LWOFF, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 159-174.

([6]) D. BALTIMORE, H. J. EGGERS, R. M. FRANKLIN et I. TAMM, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1963 (sous presse).

(*Service de Physiologie Microbienne de l'Institut Pasteur de Paris.*)

MÉDECINE. — *Anomalies chromosomiques après irradiation totale chez l'Homme* [1]. Note (*) de Mme **Martine Papiernik-Berkhauer**, MM. **Jean-Louis Amiel** et **Georges Mathé**, présentée par M. Léon Binet.

Des anomalies chromosomiques très vraisemblablement liées à l'irradiation sont observées chez un sujet atteint de leucémie aiguë lymphoblastique, irradié *in toto* pendant une période de rémission apparemment complète.

Des anomalies chromosomiques induites par des irradiations locales ont été observées par Buckton et coll. [3] chez des sujets atteints de spondylarthrite ankylosante et soumis à une radiothérapie vertébrale.

Certaines ne sont que transitoires (fragments chromosomiques acentriques, chromosomes dicentriques, anneaux); d'autres sont stables, ce sont des réarrangements qui aboutissent à des chromosomes monocentriques.

Le présent travail concerne des anomalies observées chez un sujet soumis à une irradiation totale. Ce patient, âgé de 6 ans, est atteint de leucémie aiguë lymphoblastique en rémission (sa moelle osseuse ne renfermant plus de cellules souches); il a été irradié *in toto* par le cobalt 60 à la dose de 800 rad. Il a subi deux transfusions de moelle osseuse : 1° allogénique, 7 jours après l'irradiation, provenant de cinq donneurs et conservée pendant 2 h à 37°; 2° isogénique, 15 jours après la précédente, qui n'avait pas encore été suivie de restauration. Celle-ci est survenue 5 jours après la seconde transfusion médullaire.

Les préparations chromosomiques ont été faites à partir de leucocytes sanguins cultivés *in vitro*, après addition de phytohémagglutinine. Le premier examen chromosomique a été pratiqué 42 jours après l'irradiation, soit 20 jours après la transfusion isogénique de moelle.

L'étude de 72 cellules lors du premier examen nous a apporté les éléments suivants : 1° il existe une aneuploïdie importante; 2° six cellules ont un cariotype normal; 3° on rencontre, différemment groupés, tous les types d'anomalies instables; 4° deux réarrangements chromosomiques particuliers ont été observés : *a.* un grand chromosome télocentrique dont la taille est toujours supérieure à celle du groupe 13-15, dans 8 cellules sur 72 (*fig.* 1); *b.* un chromosome sub-télocentrique dont la taille est toujours supérieure à celle du groupe 4-5, dans 15 cellules sur 72; dans deux cellules, ces deux anomalies sont associées (*fig.* 2).

Discussion. — L'intérêt de ces observations est double.

1° Elles fournissent aux cytogénéticiens un matériel riche en anomalies chromosomiques qu'il y a toute raison d'attribuer au rayonnement : si de semblables désordres ont en effet été antérieurement publiés chez des

patients atteints d'affections néoplasiques et considérés comme liés à la maladie cancéreuse [(2), (4), (5), (6), (8)], certains concernant d'ailleurs des sujets qui avaient été traités par irradiation (8), d'autres des observations dans lesquelles les traitements antérieurs subis par les patients ne

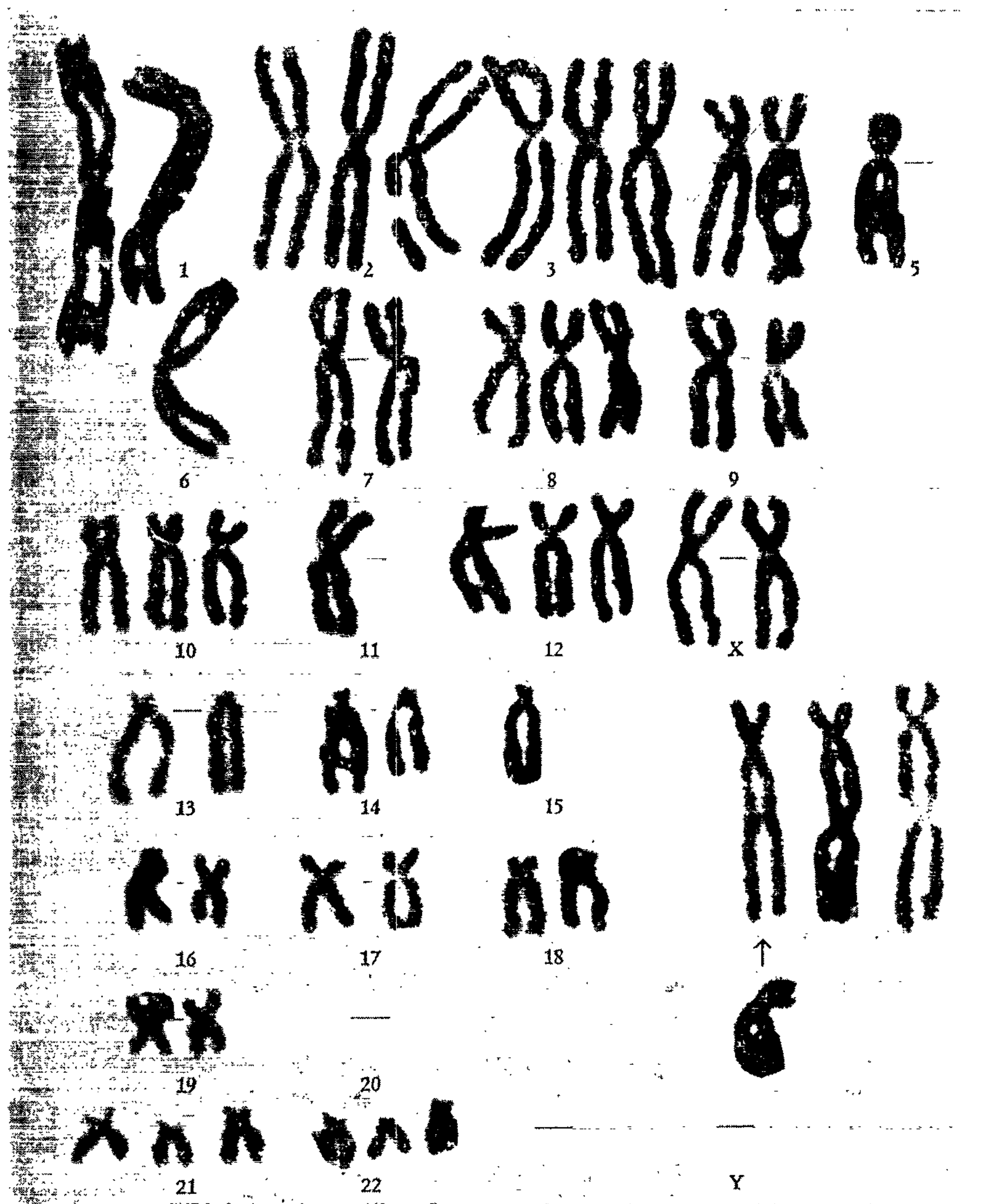


Fig. 1. — Cariotype montrant le chromosome sub-télocentrique (flèche).

sont pas mentionnés [(2), (4)], ils ont été observés chez des sujets non cancéreux et irradiés, et les tissus hématopoïétiques de notre malade ne contenaient pas de cellules néoplasiques décelables au moment de l'examen.

2° Elles confirment que, dans le cas de transfusion de moelle osseuse isogénique, après irradiation à dose létale, la restauration autologue intervient rapidement, comme l'ont montré Mathe et coll. (7), probablement parce qu'elle n'est pas, comme dans le cas de la greffe allogénique, inhibée

par la réaction du greffon contre l'hôte ([7]). Les pourcentages respectifs des restaurations isogénique et autologue ne peuvent d'ailleurs être appréciés d'après ces résultats, les cultures ayant été faites après addition de phytohémagglutinine, qui peut sélectionner certains clones cellulaires.



Fig. 1 *bis*. — Métaphase correspondant à la figure 1.

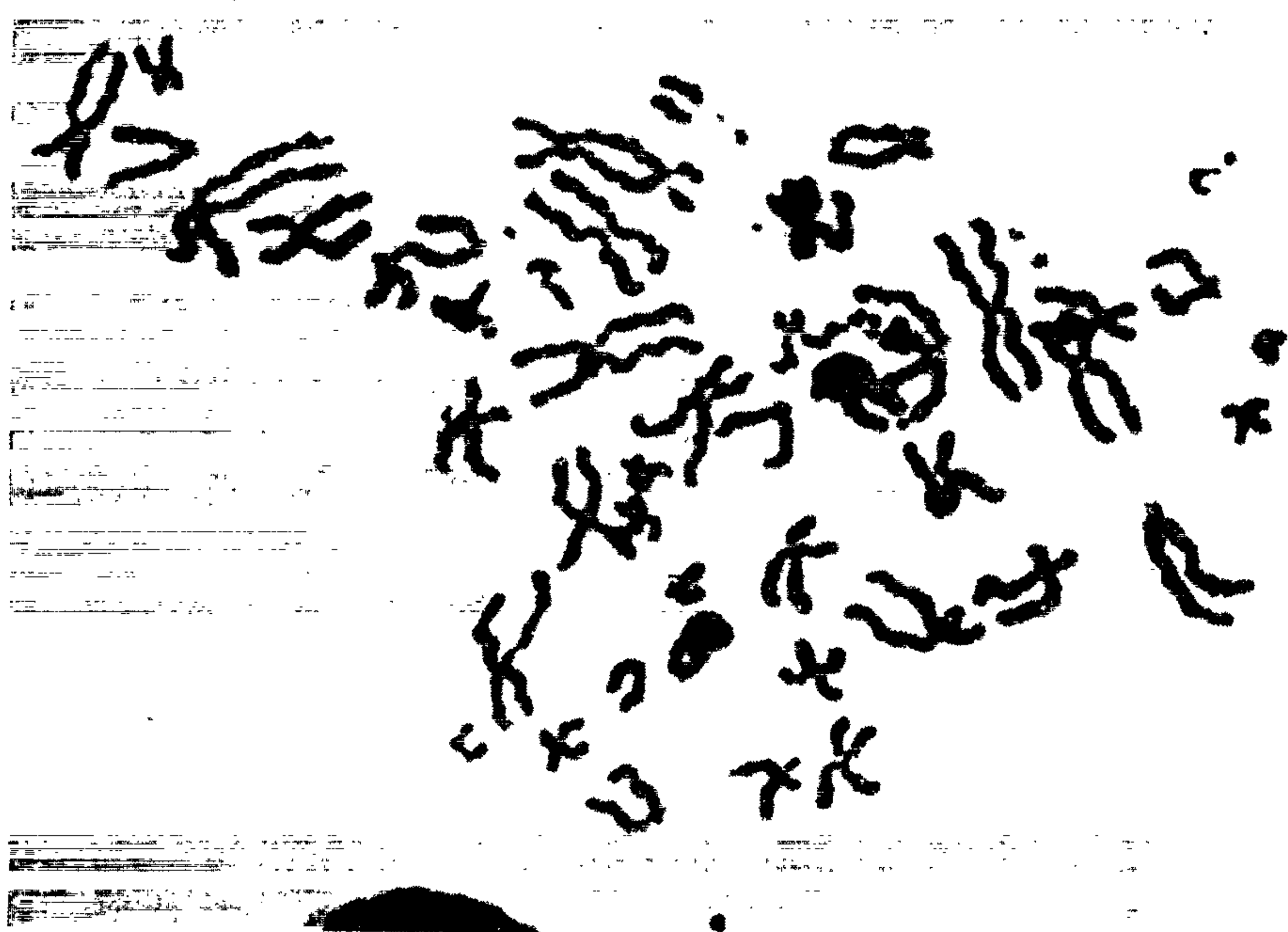


Fig. 2 *bis*. — Métaphase correspondant à la figure 2.

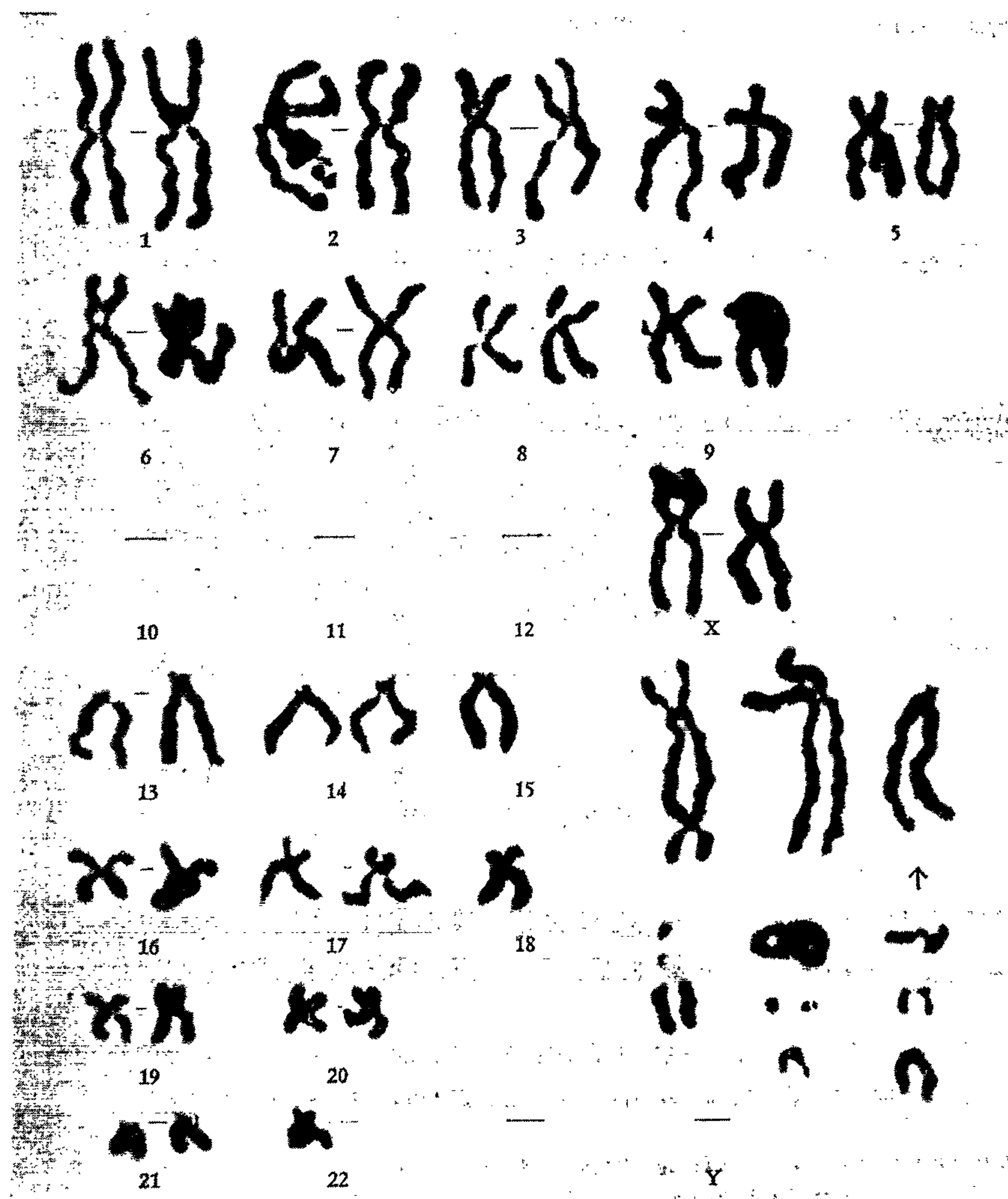


Fig. 2. — Cariotype montrant le chromosome télocentrique (flèche).

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) Travail conduit grâce à une aide du Commissariat à l'Énergie atomique, contrat n° 5205/r.

([2]) C. BOTTURA, I. FERRARI et A. A. VEGA, *Lancet*, 1961, p. 1170.

([3]) K. E. BUCKTON, P. A. JACOBS, W. M. COURT BROWN et R. DOLL, *Lancet*, 1962, p. 676.

([4]) J. DE GROUCHY, G. VALLÉE et M. LAMY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2046.

([5]) D. A. HUNGERFORD, *J. Nat. Canc. Inst.*, 27, 1961, p. 983.

([6]) D. A. HUNGERFORD et P. C. NOWELL, *J. Nat. Canc. Inst.*, 29, 1962, p. 545.

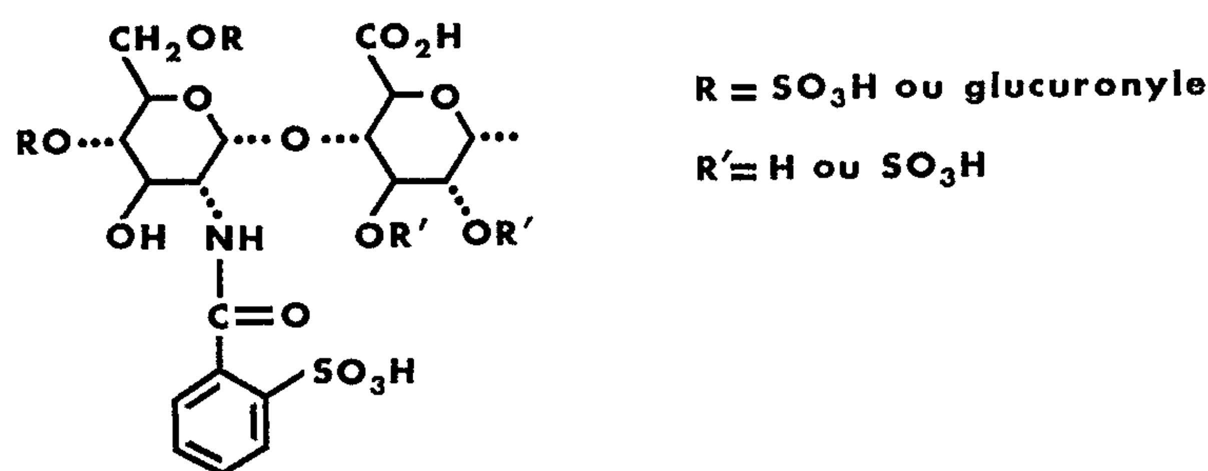
([7]) G. MATHE, J. L. AMIEL et G. DAGUET, *Nouv. Rev. Fr. Hémat.*, 1, 1961, p. 65.

([8]) J. WAHRMAN, T. SCHAAP et E. ROBINSON, *Lancet*, 1962, p. 1908.

(Centre de Recherches cancérologiques et radiopathologiques de l'Association Claude-Bernard, Hôpital Saint-Louis, Paris.)

THÉRAPEUTIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Action anticoagulante prolongée d'un dérivé de l'héparine : l'o-sulfobenzhéparide.* Note (*) de MM. **Gérard Nominé** et **Dan Branceni**, transmise par M. Léon Velluz.

Les recherches que nous avons entreprises depuis 1958 sur les dérivés de la N-désulfohéparine ou *héparides* [(1), (2), (3)] ont conduit à l'obtention d'une suite de termes dont nous avons étudié attentivement les propriétés anticoagulantes et antilipémiques. Tandis que pour certains d'entre eux, telle la N-(3.5-diméthyl-benzoyl) N-désulfohéparine, l'activité antilipémique subsistait à peu près seule (4), d'autres retrouvaient à un degré variable, à côté d'une action antilipémique importante, les effets anticoagulants du principe naturel; ce fut notamment le cas de ceux qui comportaient une copule présentant des fonctions acides libres. L'étude systématique de la durée de cette action anticoagulante *in vivo* nous a permis de constater que certains dérivés, et particulièrement la N-(2-sulfobenzoyl) N-désulfohéparine ou *o-sulfobenzhéparide*, manifestaient, après injection intraveineuse, une action nettement plus prolongée que celle de l'héparine elle-même.



Motif structural de l'*o*-sulfobenzhéparide.

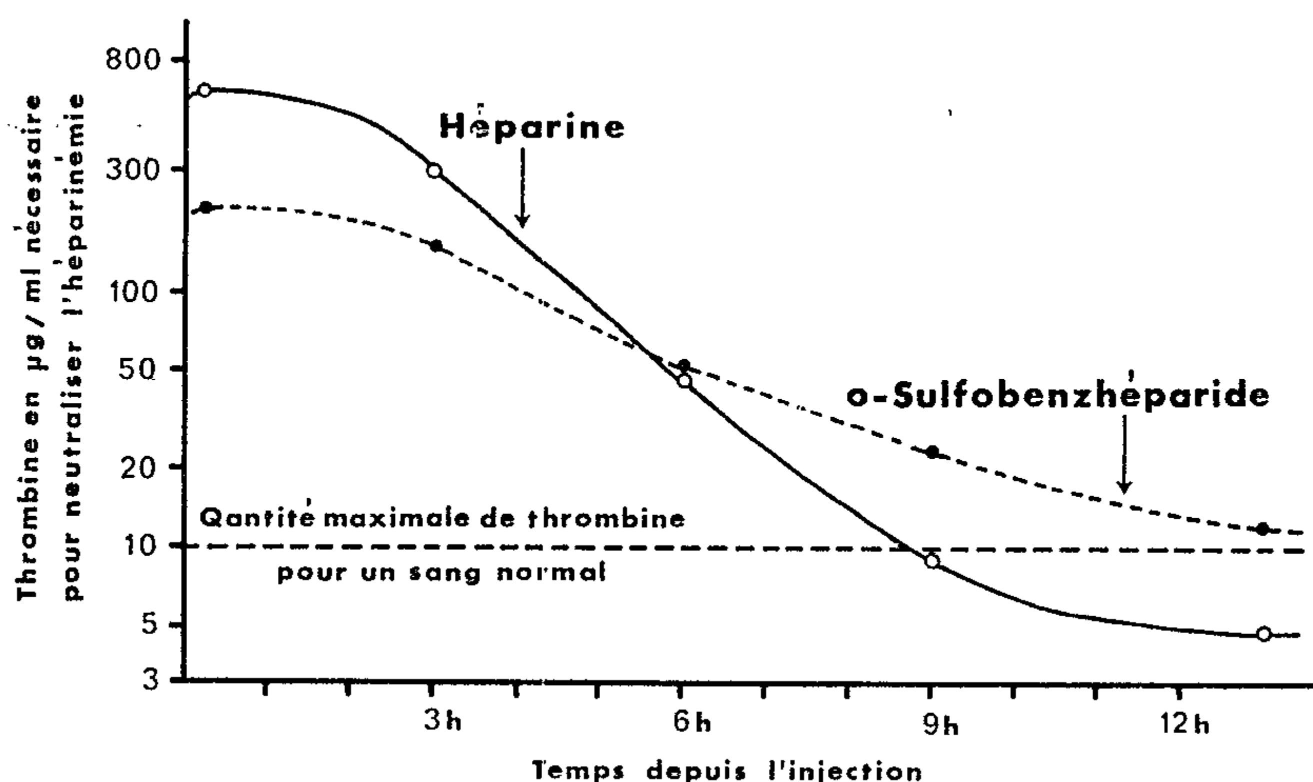
La substance fut obtenue de façon régulière par l'action de l'anhydride *o*-sulfobenzoïque sur la N-désulfohéparine. On dissout dans 60 ml de tétrahydrofuran le sel d'hyamine obtenu à partir de 0,95 g de N-désulfohéparine (sel de potassium) (5), puis on ajoute 3 ml de triéthylamine et 1,5 g d'anhydride *o*-sulfobenzoïque. Après 15 h à 20-25°, on distille à sec sous vide, reprend par du butanol saturé d'eau et extrait par une solution aqueuse d'acétate de sodium. L'*o*-sulfobenzhéparide (sel de sodium) est finalement isolé par précipitation au méthanol, $[\alpha]_D + 43^\circ$ ($c = 1$ %, eau).

Analyse : S % trouvé : 11,4, calculé pour $C_{76}H_{77}O_{77}N_4S_{11}Na_{15}$: 11,85; NH_2 libre (exprimé en N-désulfohéparine) : 1,5 %; dosage spectrographique du groupe sulfobenzoïque : 96 à 104 % de la théorie.

1. Une étude sur plasma total de mouton recalcifié, par la technique de la pharmacopée américaine, a révélé pour l'*o*-sulfobenzhéparide une activité moyenne de 20 U/mg, soit de 1/6,2 par rapport à celle de l'héparine témoin (125 U/mg). L'activité antithrombique, déterminée par la méthode

de Herbain ([6]), sur plasma de bœuf déprothrombiné, a été en moyenne de 46 U/mg, soit de 1/2,7 par rapport à celle de l'héparine. Si l'action anticoagulante *in vitro* de l'*o*-sulfobenzhéparide est inférieure à celle de l'héparine, les rapports d'activité se sont ainsi montrés différents selon le système de coagulation utilisé.

On sait d'autre part que l'effet anticoagulant de l'héparine par voie intraveineuse est immédiatement maximal et diminue ensuite rapidement. Les comparaisons d'activité *in vivo* doivent, de ce fait, être théoriquement effectuées en adoptant des doses modérées, inférieures aux doses thérapeutiques, et un intervalle très court entre injection et prélèvement.



Durée de l'effet anticoagulant après une injection intraveineuse unique chez le Lapin, déterminée par la tolérance à la thrombine.

De faibles doses croissantes de chacun des deux corps ont été de la sorte administrées à des groupes de lapins et les temps de coagulation ont été déterminés sur le sang total, en tubes, à la température ambiante, en opérant sur des prélèvements effectués 5 mn après l'injection. Les doses qui augmentent de cinq fois le temps de coagulation normal ont été établies graphiquement : elles sont de 0,47 mg/kg pour l'héparine et de 1,55 mg/kg pour l'*o*-sulfobenzhéparide, ce qui permet d'attribuer à ce dernier une activité de 38 U/mg, soit de 1/3,3 par rapport à celle de l'héparine. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de dissociation marquée entre l'activité du corps *in vitro* et son activité immédiate sur l'animal.

2. L'étude de la coagulation sanguine, plusieurs heures après injection intraveineuse de doses plus élevées, a établi que l'action anticoagulante de l'*o*-sulfobenzhéparide était plus durable que celle de l'héparine.

Dans une expérience prise ici pour type (tableau I) la durée de l'effet anticoagulant a été appréciée par la technique de la tolérance à la thrombine *in vitro* : deux lots de cinq lapins ont reçu respectivement par voie intraveineuse l'héparine à la dose de 12 mg/kg et de l'*o*-sulfobenzhéparide

à la même dose en équivalent moléculaire. Des prélèvements de sang ont été effectués 15 mn, 3, 6, 9 et 13 h après ces injections, puis la quantité de thrombine nécessaire pour ramener le temps de coagulation à 150 s a été déterminée à 37°. Les courbes de la figure 1 illustrent bien, malgré la contraction des ordonnées due à l'échelle logarithmique, la différence de modalités d'action des deux corps. Dans la première phase, l'effet de l'*o*-sulfobenzhéparide est plus faible que celui de l'héparine puis, vers la 6e heure, les courbes se croisent; plus tard, l'action de l'héparine s'épuise vers la 9e heure alors que celle de l'*o*-sulfobenzhéparide diminue beaucoup plus lentement et est encore significative 13 h après l'injection.

TABLEAU I.

Prélèvements.	Quantité de thrombine nécessaire pour revenir à un temps de coagulation de 150 s (en µg/ml de sang ± erreur-type). Héparine.	o-Sulfobenzhéparide.
0 h (*)	7,4 ± 0,9	5,5 ± 0,7
15 mn	576 ± 36	210 ± 27
3 h	292 ± 14	151 ± 6
6 h	46 ± 10	51 ± 6
9 h	9,3 ± 1,8	24 ± 14
13 h	4,0 ± 1,0	12,4 ± 2,5

(*) Avant le traitement.

Ces résultats, qui ont reçu une première confirmation en médecine humaine, soulignent le rôle important joué, comme nous l'avions prévu (3), par les substitutions sur le groupement aminé de l'héparamine. Celles-ci peuvent entraîner, en effet, soit la disparition de l'action anticoagulante de l'héparine, précédemment décrite, soit, à l'inverse, une prolongation de cette action.

(*) Séance du 5 juin 1963.

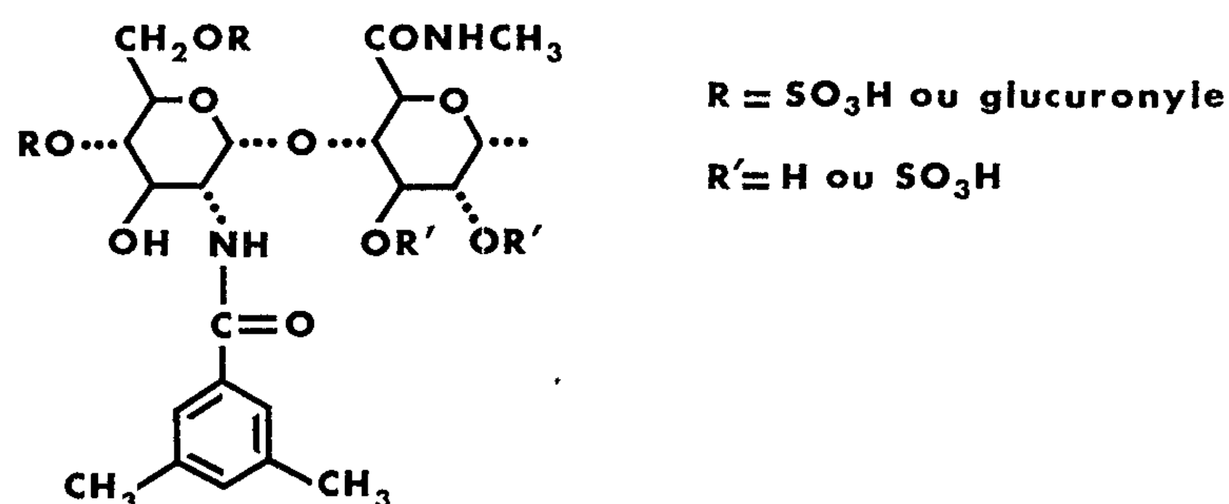
(1) L. VELLUZ, G. NOMINÉ et A. PIERDET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1521.
(2) L. VELLUZ, C. PLOTKA et G. NOMINÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2203.
(3) L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 415.
(4) C. PLOTKA et R. JÉQUIER, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 126, 1960, p. 140.
(5) G. NOMINÉ, R. BUCOURT et D. BERTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 561.
(6) M. HERBAIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1221.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Romainville, Seine.*)

THÉRAPEUTIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Activité, per os, d'un héparide antilipémique : le N-monométhyl 3.5-diméthylbenzhéparide amide.* Note (*) de MM. **Cyrille Plotka, Robert Bucourt** et **Jacques Pottier**, transmise par M. Léon Velluz.

L'obtention et l'étude des *héparides*, produits d'une acylation à l'azote de la N-désulfohéparine [([1]) à ([4])], nous ont permis, en 1958, de dissocier les propriétés anticoagulantes et antilipémiques de l'héparine. Certains des nouveaux dérivés se montrèrent, en effet, pratiquement dépourvus d'activité anticoagulante tout en conservant leur action antilipémique. Tel est le cas, notamment, de la N-(3.5-diméthylbenzoyl) N-désulfohéparine citée dans la conférence de L. Velluz sur ce sujet ([3]), et étudiée ensuite plus en détail ([5]).

Les substances examinées à cette époque présentaient l'inconvénient d'être, comme l'héparine elle-même, inactives par voie buccale. Par la suite, nos études conduisirent à observer qu'on pouvait aussi obtenir une réduction sélective du pouvoir anticoagulant de l'héparine par méthylation des carboxyles. Cependant, l'effet observé *in vitro* ne fut pas retrouvé sur l'animal, par suite sans doute de la sensibilité des esters à l'hydrolyse. La préparation d'analogues plus stables, et particulièrement du N-monométhylamide, nous a dès lors fourni des substances présentant *in vivo* la dissociation physiologique déjà observée sur les héparides. En appliquant à l'un de ceux-ci : la N-(3.5-diméthylbenzoyl) N-désulfohéparine, la transformation de ses fonctions carboxyliques en monométhylamides, on a finalement abouti — non sans que le fait apparaisse paradoxal — à l'antilipémique actif par voie buccale, qui fait l'objet de cette Note préliminaire.



Motif structural du N-monométhyl 3.5-diméthylbenzhéparide amide.

La préparation de l'amide a été obtenue commodément par l'intermédiaire d'un anhydride mixte carboxycarbonique. Dans une solution, à — 10°, de 26 g de N-(3.5-diméthylbenzoyl) N-désulfohéparine sous forme de sel d'hyamine dans 520 ml de tétrahydrofuran, on introduit 9,6 ml de chloroformiate d'éthyle. Après 15 mn, on fait réagir la monométhylamine gazeuse, puis on isole le N-monométhyl 3.5-diméthylbenzhéparide

amide par distillation à sec sous vide et reprise par une solution d'acétate de sodium dans le méthanol. En fin de traitement, on purifie par l'alcool aqueux en présence d'acétate de sodium et obtient ainsi le sel de sodium de l'héparide, $[\alpha]_D = +89^\circ$ ($c = 0,5$ %, eau).

Analyse : $C_{88}H_{113}O_{61}N_8S_7Na_7$, calculé %, C 40,0; H 4,3; N 4,2; trouvé %, C 39,8; H 4,7; N 3,9.

1. Pour le nouvel héparide ici décrit, l'activité antithrombique, déterminée par la technique de M. Herbain sur plasma de bœuf déprothrombiné [6], est pratiquement nulle. L'activité anticoagulante sur le Lapin, par détermination du temps de coagulation 5 mn après injection intraveineuse est de 3 U/mg, c'est-à-dire également négligeable.

L'appréciation de l'activité clarifiante suivant la technique que nous avons décrite [5] montre que la substance est active entre 80 et 90 U/mg, soit sensiblement les deux tiers de celle de l'héparine (140 U/mg).

Sur le Chien, l'étude de l'effet clarifiant a été pratiquée après ingestion de 10 g/kg de crème de lait fraîche. La dose liminaire susceptible d'abaisser de 50 % environ la densité optique du plasma d'un tel animal 15 mn après injection intraveineuse de la substance a été, comme pour l'héparine, de l'ordre de 50 μg par kilogramme. Dans les mêmes conditions, l'étude de l'activité *par voie buccale* a été réalisée avec 2 et 5 mg/kg, 4 à 5 h après l'ingestion de crème. Le tableau I montre que, à 2 mg/kg, l'héparide mis en œuvre exerce déjà un certain effet à la 2e heure après son ingestion. Pour 5 mg/kg, l'action clarifiante est nette déjà 30 mn après son administration; elle persiste alors plus de 2 h. L'héparine, administrée selon le même protocole, apparaît sans effet jusqu'à 50 mg/kg.

TABLEAU I.

Turbidité du plasma en pour cent de la turbidité initiale.

Dose administrée *per os.*	Temps du prélèvement sanguin après ingestion du produit 0.	30 mn.	1 h.	2 h.
Témoins	~100	121	140	216
Héparide : 2 mg/kg	~100	116	153	124
» 5 »	~100	56	63	105
Héparine : 50 »	~100	112	131	132

2. Dans une seconde série d'expériences, nous avons étudié les effets antilipémiques sur le Rat ayant reçu par voie intra-veineuse 500 mg/kg de Triton WR 1339 en solution saline. On sait [7] que cette injection détermine une hyperlipémie et une hypercholestérolémie importantes, facilement mesurables sur les prélèvements de sang effectués 48 h après l'injection du Triton.

On a opéré sur des groupes de 10 rats femelles d'un poids moyen de 100 g. L'un des groupes a reçu l'héparide, un autre l'héparine : dans les deux cas

per os. Les corps ont été administrés à la dose de 20 mg/kg deux fois par jour pendant trois jours; la première administration précédait de 24 h l'injection du Triton. Le tableau II montre qu'à l'opposé de l'héparine, sans effet, l'héparide ici expérimenté réduit de façon significative les lipides totaux, voire le cholestérol, par rapport aux témoins.

TABLEAU II.

Cholestérolémie et lipémie des rats ayant reçu le Triton WR 1339.

Produit administré.	Cholestérol (g °/₀₀).	Lipides totaux (g °/₀₀).
Témoins	2,08	11,71
Héparide	1,51 (−27 %) (*)	8,96 (−23 %)
Héparine	2,13 (+2 %)	12,16 (+3,8 %)

(*) Les chiffres entre parenthèses représentent les pourcentages de variation par rapport aux témoins.

En conclusion, selon les différents essais rapportés, le N-monométhyl 3.5-diméthylbenzhéparide amide, dépourvu d'activité anticoagulante, s'est révélé antilipémique après administration *buccale*. Des expériences complémentaires effectuées comparativement à l'héparine et, cette fois par voie veineuse, ont confirmé que la substance provoquait une augmentation des acides gras libres dans le plasma, suivant un mécanisme probablement comparable à celui de l'héparine. La double modification apportée à la molécule du principe naturel a cependant déterminé un certain passage du produit par voie buccale. C'est, à notre connaissance, le premier résultat de cette nature qui ait été signalé jusqu'ici.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) L. VELLUZ, G. NOMINÉ et A. PIERDET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1521.
(2) L. VELLUZ, C. PLOTKA et G. NOMINÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2203.
(3) L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 415.
(4) G. NOMINÉ, R. BUCOURT et D. BERTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 561.
(5) C. PLOTKA et R. JÉQUIER, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 126, 1960, p. 140.
(6) M. HERBAIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1221.
(7) R. MICHEL, R. TRUCHOT et M. PETITMENGIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 835.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Romainville, Seine.*)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 2 janvier 1963.)

Note présentée le 17 décembre 1962, de MM. *Paul Hagenmuller* et *André Lesaicherre*, La réduction de l'anhydride vanadique par l'hydrure de lithium :

Page 171, dernière ligne de la Note, *au lieu de* 140°C, *lire* 1400°C.

(*Comptes rendus* du 11 mars 1963.)

Note présentée le 4 mars 1963, de Mlle *Fernande Larèze*, Dérivés di-β-picolinés de l'iridium :

Page 2396, 25e ligne, *au lieu de* pyridine, *lire* β-picoline.

» 2397, 26e et 27e lignes, *au lieu de* 2 H_2O 6,21; Ir (sel anhydre) 35,38 ... trouvé %, 2 H_2O 5,46; Ir (sel anhydre) 35,40, *lire* 2 H_2O 6,04; Ir (sel anhydre) 34,36 ... trouvé %, 2 H_2O 5,80; Ir (sel anhydre) 34,60.

(*Comptes rendus* du 13 mai 1963.)

Note présentée le 6 mai 1963, de M. *Georges Bouligand*, Descartes, Leibniz, Euler et les débuts de l'heuristique moderne :

Page 4141, 3e ligne, *au lieu de* Albert Girard, 1929, *lire* Albert Girard, 1629.

Note présentée le 6 mai 1963, de MM. *François Salmon-Legagneur* et *Paul Brunet*, Préparation de dérivés acétyléniques vrais à partir de phénylacétonitriles substitués :

Page 4234, 1re ligne du tableau I, *au lieu de* É (°C), *lire* $É_3$ (°C).

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1963.

(*suite et fin.*)

Méthode des analogies hydrauliques de V. S. Lukianov et méthode des analogies électrohydrodynamiques de N. N. Pavlov et *Annexe* VI, par Marija A. Veviorovskaja, Irina P. Kravtchenko i Stanislav A. Roumjantsev. Publications de l'Université de Moscou, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Paléontologie, par Vladimir V. Drouchtchits i Olga P. Obroutcheva. Publications de l'Université de Moscou, 1962; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Section Sibérienne. Institut du bois et des arbres. *Incendies de forêts et lutte contre eux*. Moscou, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. Filiale d'Extrême-Orient V. L. Komarov. *Physiologie des formations ligneuses dans le Sud de l'Extrême-Orient*. Moscou, 1963; 1 vol. 25,5 cm (en langue russe).

Université Lomonosov de Moscou. Institut panunioniste de recherches scientifiques cinéphotographiques. *Problèmes de base de la chimie des émulsions photographiques*, par K. V. Tchibisov. Publications de l'Université de Moscou, 1962; 1 vol. 24,5 cm (en langue russe).

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1963.

Charles Jacob (1878-1962). Allocution prononcée par M. Jean Jung, à la Faculté des Sciences de Paris, le 13 octobre 1962. Extrait des *Annales de l'Université de Paris*, 1962, nº 4; 1 fasc. 24 cm.

Harold Spencer Jones (1890-1960). Reprinted from *Biographical memoirs of fellows of the Royal Society*, vol. 7, 1961; 1 fasc. 21,5 cm.

Influence du climat sur les processus pédobiologiques de l'humification et de la déshumification, par G. Bachelier, in *Pedobiologia*, Bd 2, 1963; 1 extrait 24 cm.

Premier colloque international sur la protection auprès des grands accélérateurs. First international conference on Shielding around high energie accelerators. Organisé à Orsay et Saclay, les 18, 19 et 20 janvier 1962, par M. Bonet-Maury, M. Duhamel, sous la présidence de M. Francis Perrin. Paris, Presses universitaires de France, 1962; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Francis Perrin).

Recherches sur la zone aride. XXI. Étude écologique de la *zone méditerranéenne. Carte bioclimatique de la zone méditerranéenne.* Paris, U. N. E. S. C. O.-F. A. O., 1963. Notice explicative; 1 vol. 27 cm et 2 planches 113 cm × 86,5 cm.

Tables de constantes et données numériques, fondées par CH. MARIE. 13. *Constantes sélectionnées. Rendements radiolytiques*, établies sous la direction de MM. MOÏSE HAÏSSINSKY et MICHEL MAGAT, par MM. R. BENSASSON, A. BERNAS, M. BODARD, L. BOUBY, M. COTTIN, M. DUFLO, F. KIEFFER, A. KOULKÈS, N. LERAY, J. PUCHEAULT et C. VERMEIL. Préface de M. H. FRICKE. Oxford, Paris, Londres, New-York, Los Angeles, Francfort, Pergamon Press, 1961; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Jean Wyart).

Microscopia electronicà in biologie sì inframicrobiologie, de R. PORTOCALĂ, N. J. IONESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Man's place in the Island Ecosystem a Symposium, by F. R. FOSBERG. Tenth Pacific science congress, Honolulu, Hawaii, 1961, Bishop Museum Press, 1963; 1 vol. 25,5 cm.

Carte internationale du Tapis végétal et des conditions écologiques, published by the Indian council of Agricultural Research. *Madras*, by HENRI GAUSSEN, P. LEGRIS et M. VIART, avec la collaboration de C. P. SHASTRI et M. SITARAMA RAO, à l'échelle de 1/1 000 000; 1 planche 100 cm × 69 cm.

Académie des Sciences de Kirghizie. Institut de Géologie. *Brachyopodes et stratigraphie du carbone inférieur dans le rayon du lac Sonkoul en Kirghiziё*, par A. Ja. GLADTCHENKO. Frounze, 1960; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de Chimie. *Chimie du beryllium*, par S. V. BLECHINSKII, V. F. ABRAMOVA, I. G. DROUJININ, L. R. VINER et V. T. SOURGAÏ. Frounze, 1955; 1 vol. 25 cm (en langue russe).

Id. *Chimie de l'indium*, par S. V. BLECHINSKII et V. F. ABRAMOVA. Frounze, 1958; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Influence des différents éléments constitutifs sur la nature des charbons*, par GRIGORIÏ V. KHARITONOV. Frounze, 1960; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Action réciproque de la saccharose avec les chlorures de sodium, de potassium, de calcium et de magnésium*, par I. G. DROUZININ, Z. BAKASOVA et S. A. ARBAEV. Frounze, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Signification et méthode de réception de l'acide glutaminique de la bétaïne et leurs dérivés*, par GIOUL' SYM (MARIJÀ) BOURANOVNA AÏMOUKHAMEDOVA, KLIMENTIÏ P. ZAKHAROV. Frounze, 1962; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Méthodes approchées de solutions des équations intégro-différentielles linéaires ordinaires*, par LEONID E. KRIVOCHEIN. Frounze, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Développement et progrès de la méthode viscosimétrique de définition des poids moléculaires des composés macromoléculaires*, par VLADIMIR I. IVANOV et BORIS A. AKHAROV. Frounze, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 JUIN 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

M. **PAUL DIRAC**, élu Associé étranger, adresse ses remercîements à l'Académie.

M. **MAX MOUSSERON** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à l'une des places de membres non résidants actuellement vacantes.

L'Académie est informée du IVe **CONGRÈS INTERNATIONAL DE LA DÉTERGENCE**, qui aura lieu à Bruxelles du 7 au 12 septembre 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **ARNAUD DENJOY** fait hommage à l'Académie de trois volumes consacrés par la ville de Syracuse à la **CELEBRAZIONI ARCHIMEDEE DEL SEC. XX** qui a eu lieu du 11 au 16 avril 1961, et à laquelle il a participé avec M. **PAUL MONTEL**.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° FRANÇOIS A. ABADIE-MAUMERT. *Étude de la composition de l'alcali-cellulose et du volume réel d'une molécule de cellulose.* (*Undersøkelse over alkalicellulosens sammensetning og det virkelige volum av et cellulosemolekyl.*) [Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* (1)].

2° Collection Frédérique. I. *Géométrie affine plane et nombres réels* par GEORGES PAPY avec la collaboration de PIERRE DEBBAUT.

3° *Histo-enzymologie des glandes endocrines*, par L. ARVY.

4° *L'école de chimie de Frémy*, par GEORGES KERSAINT.

5° Conseil international des Unions scientifiques. Committee on space research (Cospar). 4e Assemblée générale. Varsovie, 3-12 juin 1963. *Rapport national français.*

6° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Carélie. *Voprosy genetiki zernovykh koul' tour (metod iniektsiï).* [*Questions de génétique des cultures céréalières (méthode d'injection)*].

7° Id. Section de Sibérie. Institut de Mathématique. Sergeï Mikhaïlovitch Belonosov. *Osnovnye ploskie statitcheskie zadatchi teorii ouprougosti dlja odnosvjaznykh i dvousvjanykh oblasteï.* (*Problèmes statiques, plans de la théorie de l'élasticité dans les domaines à une seule liaison et à deux liaisons.*)

8° Académie des sciences du Kazakstan. Stepan Gerasimovitch Ankinovitch. *Nijnïï paleozoï vanadienosnogo basseïna severnogo Tjan' Chanja i zapadnoï okrainy tsentral' nogo Kazakhstana.* (*Paléozoïque inférieur du bassin de vanadium du Tian Chan septentrional et de la limite ouest du Kazakstan central.*)

9° Id. Institut de Botanique. Sof'ja Rouvinovna Chvartsman. *Materialy K istorii mikoflory Kazakhstana.* (*Matériaux pour l'histoire de la mycoflore du Kazakstan.*)

10° Id. Institut des sciences géologiques. Nikolaï Karpovitch Ivchim. *Verkhnekembriïskie trilobity Kazakhstana.* II. (*Trilobites précambriens du Kazakstan.*)

11° Id. Id. Tamara Aleksandrovna Roumjantseva. *Geologija, petrografija i genetitcheskie osobennosti Roulikhinskogo mestorojdenija na roudnom Altae.* (*Géologie, pétrographie et particularités génétiques du gisement de Roulikhin dans l'Altaï minier.*)

12° Id. Id. Anil' Mirzagainovitch Sadykov. *Srednepaleozoïskie dvoustvortchatye molliouski Atasou.* (*Mollusques bivalves du paléozoïque moyen d'Atasou.*)

13° Académie des sciences du Tadjikistan. Bibliothèque scientifique centrale. D. S. Leïvi, N. S. Nazarova. *Naouka v Sovetskom Tadjikistane. Bibliografitcheskiï oukazatel'* 1951-1960. (*La Science dans le Tadjikistan Soviétique, Index bibliographique* 1951-1960.)

14° Académie des sciences de Lituanie. Institut Botanique. *Dekoratyvinë sodininkystë.* (*Horticulture décorative.*)

15° Id. Institut de géologie et de géographie. *Geodezijos skyriaus darbai.* I. (*Abhandlungen der geodätischen Abteilung* I.).

16° Ministério da educação e cultura. Universidade do Pará. *Revista de ciëncias biològicas,* volume I, n° 1.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un membre de la Section de Géologie en remplacement de M. *Charles Jacob*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.
Nombre de votants	68	67
	Nombre de suffrages.	
M. Jean Orcel	26	36
M. Jean Jung	18	12
M. Jean Goguel	18	19
M. Henri Termier	3	
M. André Rivière	2	
M. Louis Glangeaud	1	

M. **Jean Orcel** ayant obtenu la majorité absolue des suffrages est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président** au nom de la Commission chargée de dresser une liste de candidats pour chacune des places de Membres non résidants vacantes par la mort de MM. *Pol Bouin* et *Gaston Delépine* présente les listes suivantes :

Pour le remplacement de M. *Pol Bouin* :

En première ligne.......... M. **Jean Dufay**, à Lyon.
En deuxième ligne......... M. **Pierre Dangeard**, à Bordeaux.
En troisième ligne.......... M. **Henri Hermann**, à Lyon.
A ces noms l'Académie adjoint ceux de.................. { M. **Henri Gaussen**, à Toulouse. M. **Max Mousseron**, à Montpellier.

Pour le remplacement de M. *Gaston Delépine* :

En première ligne...... M. **Albert Policard**, à Villerest (Loire).
En deuxième ligne...... M. **Henri Besairie**, à Tananarive.
En troisième ligne...... M. **Henri Heim de Balsac**, à Lille.

Les titres de ces candidats sont discutés.

Les élections auront lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 45 m.

R. C.

(1) 252, 1961, p. 1957.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Limiteur de débit à cavitation.*

Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Louis Castex**.

Après avoir exposé le principe d'un limiteur de débit basé sur le phénomène de cavitation, les auteurs exposent les résultats d'une étude expérimentale effectuée sur quatre ajutages différents. Des photographies réalisées au 1/1 000 000 de seconde illustrent la formation des poches de cavitation qui se produisent au col de l'ajutage.

1. Considérons un ajutage (*fig.* 1) composé essentiellement d'un élément cylindrique de diamètre D_1, précédé d'une tubulure T destinée à supprimer toute contraction à l'entrée et suivi d'un divergent B permettant de rattraper le diamètre D_2 de la section de sortie avec le minimum de perte de charge.

Avec les notations précisées sur la figure 1, en rendant négligeable la perte de charge à l'entrée, au moyen d'un pavillon, on a les relations suivantes :

$$H_1 = h' + \frac{V_c^2}{2g} = H_2 + \frac{V_2^2}{2g} + \xi, \tag{1}$$

ξ étant la perte de charge dans le divergent, et

$$V_c = \sqrt{2g(H_1 - h')}. \tag{2}$$

La cavitation apparaît au col de l'ajutage lorsqu'on a $h' = -h_a$, ce qui correspond à une valeur V_c donnée par

$$V_c = \sqrt{2g(H_1 + h_a)} \tag{3}$$

et

$$V_2 = V_c\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^2 = \sqrt{2g(H_1 - H_2 - \xi)}. \tag{4}$$

On peut déduire des relations ci-dessus la charge H_1 pour laquelle apparaît la cavitation.

On trouve

$$H_1 = \frac{h_a + \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^4 (H_2 + \xi)}{\left(\frac{D_2}{D_1}\right)^4 - 1}. \tag{5}$$

Pour une perte de charge ξ égale à zéro, H_1 serait donné par

$$H_1 = \frac{h_a + H_2\left(\frac{D_2}{D_1}\right)^4}{\left(\frac{D_2}{D_1}\right)^4 - 1}. \tag{6}$$

Par ailleurs, on déduit de la formule (4) :

$$\xi = H_1 - H_2 - \frac{V_2^2}{2g}. \tag{7}$$

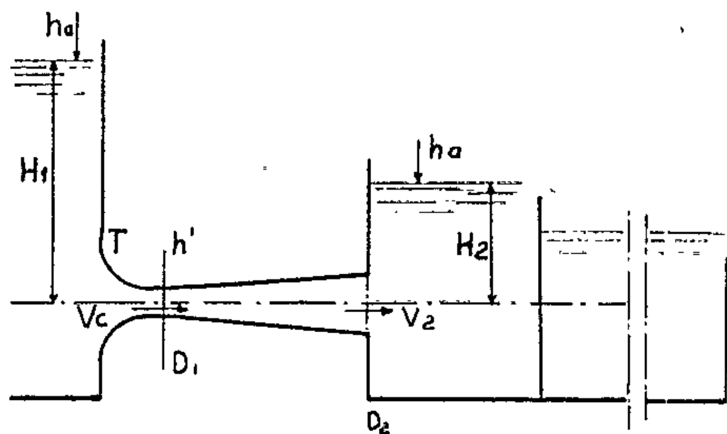
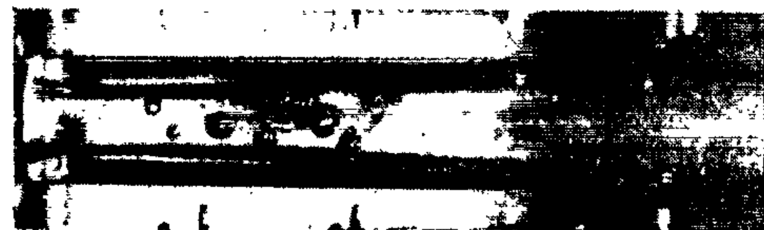


Figure 1





Figures 4a . 4b

$H_1 - H_2 = 3{,}66$ m $V_c = 16{,}10$ m/s
$Q = 3{,}26$ l/s





Figures 2a . 2b

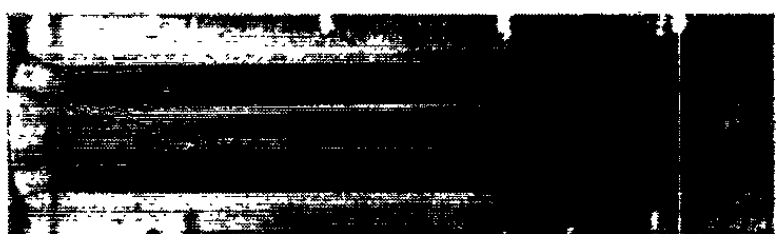
$H_1 - H_2 = 2{,}36$ m $V_c = 15{,}40$ m/s
$Q = 3{,}12$ l/s

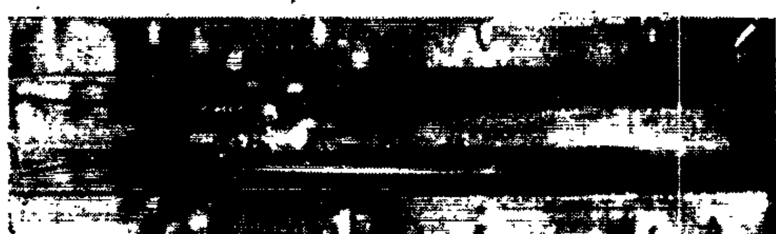




Figures 5a . 5b

$H_1 - H_2 = 4{,}21$ m $V_c = 16.40$ m/s
$Q = 3{,}34$ l/s

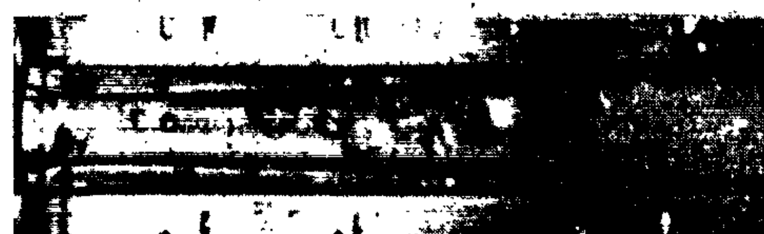




Figures 3a . 3b

$H_1 - H_2 = 2{,}68$ m $V_c = 15{,}52$ m/s
$Q = 3{,}15$ l/s





Figures 6a . 6b

$H_1 - H_2 = 5{,}22$ m $V_c = 16{,}95$ m/s
$Q = 3.45$ l/s

2. Pour permettre une visualisation du phénomène au col de l'ajutage, ce dernier a été réalisé en plexiglass et tourné dans la masse.

Les diamètre D_1 et D_2 sont respectivement égaux à 20,3 et 39,3 mm, la longueur de divergent est égale à $L_1 = 300$ mm.

Le divergent peut être, au moyen de troncs de cône appropriés, successivement porté aux longueurs suivantes :

504 mm, 703 mm, 900 mm,

auxquelles correspondent respectivement les diamètres de sortie

52,2 mm, 64,9 mm, 77,3 mm.

Cet ajutage a été disposé à l'intérieur d'un vase parallélépipédique rempli d'eau permettant l'éclairage et l'observation suivant des plans perpendiculaires sans être gêné par les phénomènes de réfraction.

L'ajutage a été inséré entre deux cuves :

1° *la cuve amont* est constituée par un élément de cylindre de 0,40 m de diamètre et de 4,00 m de longueur alimenté en eau par un groupe électropompe. Un tube piézométrique permet la mesure de H_1 ;

2° *la cuve aval* est un bac de dimensions 0,60 × 0,80 × 4,00 m dans lequel débouche l'ajutage. Le niveau H_2 est maintenu pratiquement constant par un déversoir situé à l'aval.

Pour l'observation et la photographie des phénomènes, nous avons réalisé un éclairage au moyen d'un stroboscope électronique. Celui-ci est susceptible de provoquer un éclair isolé de durée 1/1 000 000 de seconde environ ou une succession d'éclairs de fréquence quelconque comprise entre 0 et 350 éclairs par seconde, la durée de chaque éclair étant toujours de l'ordre du 1/1 000 000 de seconde.

3. Les observations ont été faites sur l'ajutage de

$L_1 = 300$ mm.

Le niveau H_2 étant maintenu constant dans le bassin aval, on fait croître progressivement la charge amont H_1.

Pour des valeurs $H_1 - H_2 < 2,20$ m, inférieures au seuil de cavitation, l'écoulement ne présente aucune caractéristique spéciale. L'angle choisi pour le divergent est suffisamment petit et les filets collent bien à la paroi.

Pour la valeur $H_1 - H_2 = 2,36$ m, apparaît nettement le début du phénomène de cavitation qui se manifeste par le bruit très caractéristique de crépitement et par la formation d'une zone très limitée d'aspect laiteux, au col de l'ajutage. L'observation avec éclairage stroboscopique montre la présence de petites bulles sphériques qui naissent et disparaissent aussitôt (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

Au fur et à mesure que la charge H_1 augmente le phénomène de cavitation s'amplifie et intéresse une plus grande longueur d'ajutage en aval du col. Les figures 3 à 6 montrent l'évolution du phénomène.

Pour une même valeur de $H_1 - H_2$, l'aspect est différent suivant l'instant de l'observation : tantôt apparaissent des bulles sphériques isolées dans la masse fluide (*fig.* 3 *b*, 4 *b* et 5 *a*) d'autant plus grosses que $H_2 - H_1$ est grand et tantôt ces bulles sont « accrochées » à la paroi ou sont mélangées à des poches sous forme d'émulsion (*fig.* 4 *a*, 5 *b*, 6 *a* et 6 *b*). Cet aspect est d'autant plus accentué que la cavitation est importante, c'est-à-dire que $H_1 - H_2$ est grand.

Pour des valeurs très élevées de $H_1 - H_2$ ($H_1 - H_2$ de l'ordre de 9 à 10 m), la cavitation se manifeste sur la presque totalité du divergent.

(*) Séance du 10 juin 1963.

PROTISTOLOGIE. — *La poche à Bactéries et son rôle dans l'alimentation du Cilié* Trichodinopsis paradoxa. Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé** et Mme **Hélène Mugard.**

Le Cilié *Trichodinopsis paradoxa* qu'héberge constamment dans son tube digestif le Mollusque prosobranche terrestre *Cyclostoma elegans*, se fait remarquer par sa vêture de Spirochètes symbiotiques, par son système très complexe de fibrilles, dont certaines sont anisotropes, et par un corps volumineux en rapport avec le cytopharynx.

Son étude à l'aide du microscope électronique nous a permis d'élucider la nature exacte de ce corps et nous a éclairés sur le rôle possible de ce dernier dans l'alimentation de l'Infusoire.

D'après Fauré-Fremiet [1], ce corps est inclus « dans » le cytopharynx et contient des Bactéries.

Nous confirmons cette interprétation en la précisant. Le cytopharynx est un conduit tubulaire étroit qui s'enfonce profondément dans le corps, dessine une courbe à grand rayon et se replie fortement à son extrémité inférieure, décrivant alors une portion d'hélice. Ce tube n'a pas une section circulaire car, dans sa cavité, saille un bourrelet cytoplasmique longitudinal. Les cils vibratiles, disposés en rangées longitudinales, y battent rapidement selon des ondes régulières qui progressent du haut vers le bas (*fig.* 1, *pl.* I).

La paroi du cytopharynx a une structure complexe que nous décrirons en détail dans une autre publication. Ici nous traiterons seulement des parties concernant directement notre sujet. La membrane limitante du cytopharynx se compose de deux feuillets séparés par un espace extrêmement mince. Des fibrilles longitudinales, disposées sur une couche et parallèles entre elles, tapissent la face externe de la membrane cytopharyngienne. Entre les deux feuillets, sur certaines coupes, on observe

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Coupe longitudinale du cytopharynx avec sur la gauche la poche à Bactéries (*P*) et au-dessous d'elle, la section d'un de ses lobes (*P*). On voit nettement les évaginations de la paroi de la poche emprisonnant des Bactéries; on remarquera en *F* une Bactérie prise dans une vacuole faite par le seul feuillet externe de la paroi cytopharyngienne. On voit aussi les « villosités » à paroi simple hérissant la face externe de la poche. *C*, cils; *H*, cavité tubulaire du cytopharynx. (G × 7700.)

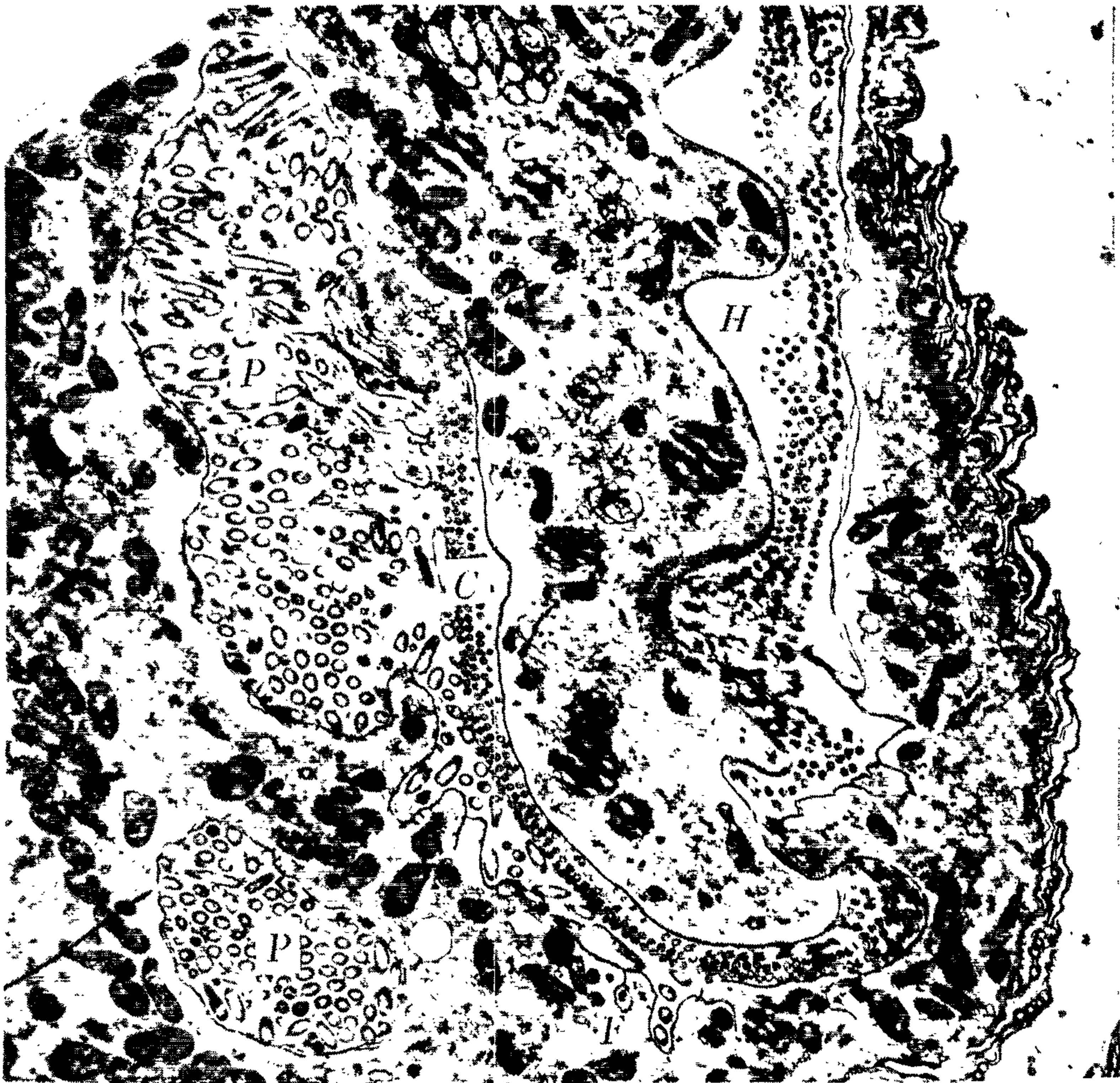
Fig. 2. — Détail d'une poche à Bactéries; on voit les lames (*V*), d'attache faite d'un seul feuillet de vacuoles qui se sont séparées de la poche. La coupe d'un lobe de la poche (*P*) se voit en bas et à gauche de la photographie. *B*, Bactéries; *M* mitochondries. (G × 5600.)

Planche II.

Fig. 3. — Coupe un peu oblique de la poche à Bactéries. *R*, plasma creusé de tubules; *L*, paroi de la poche avec un seul feuillet et une couche de fibrilles longitudinales (G × 4800).

M. PIERRE-P. GRASSÉ
et Mme HÉLÈNE MUGARD.

PLANCHE I.



1

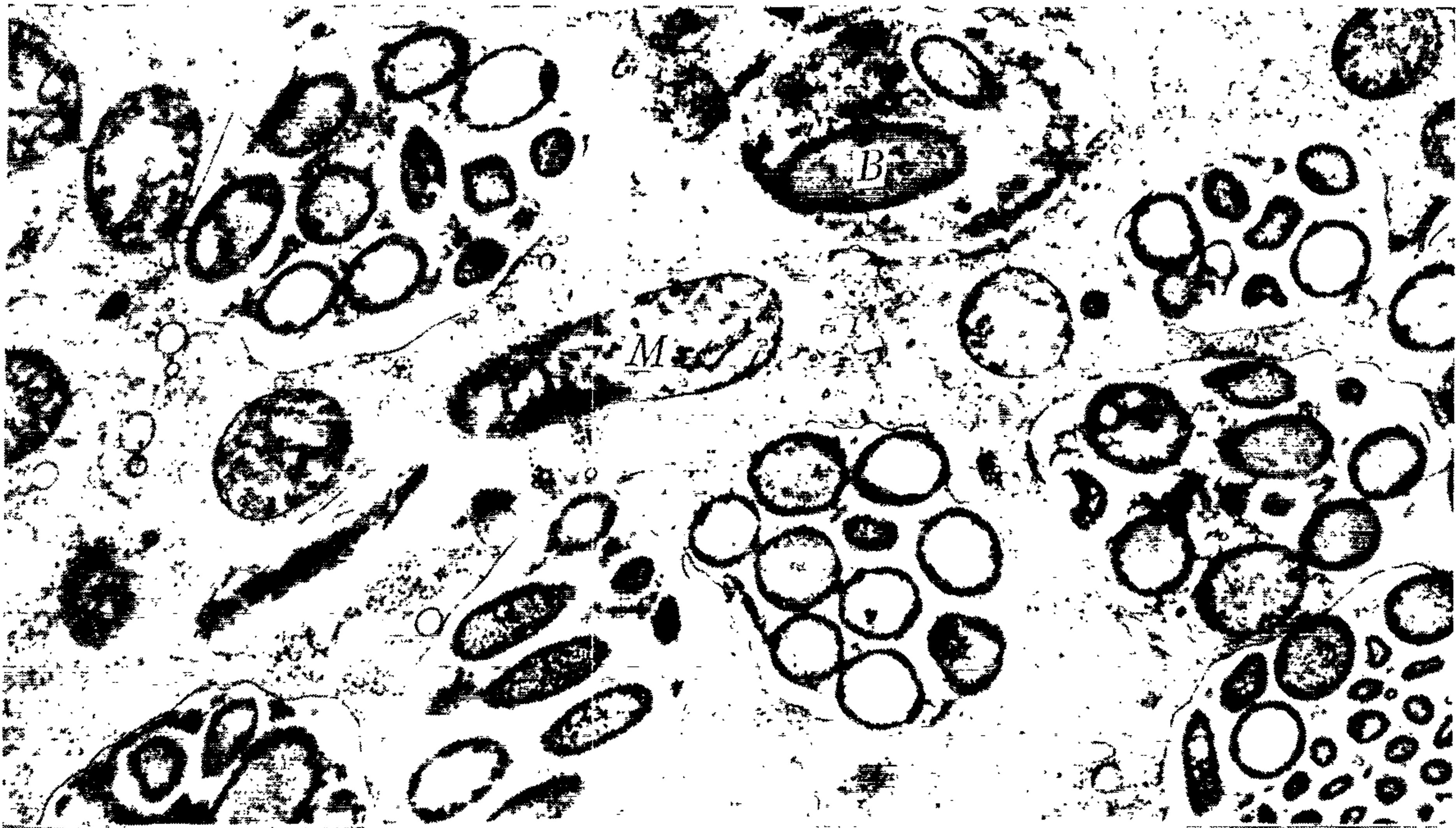


2

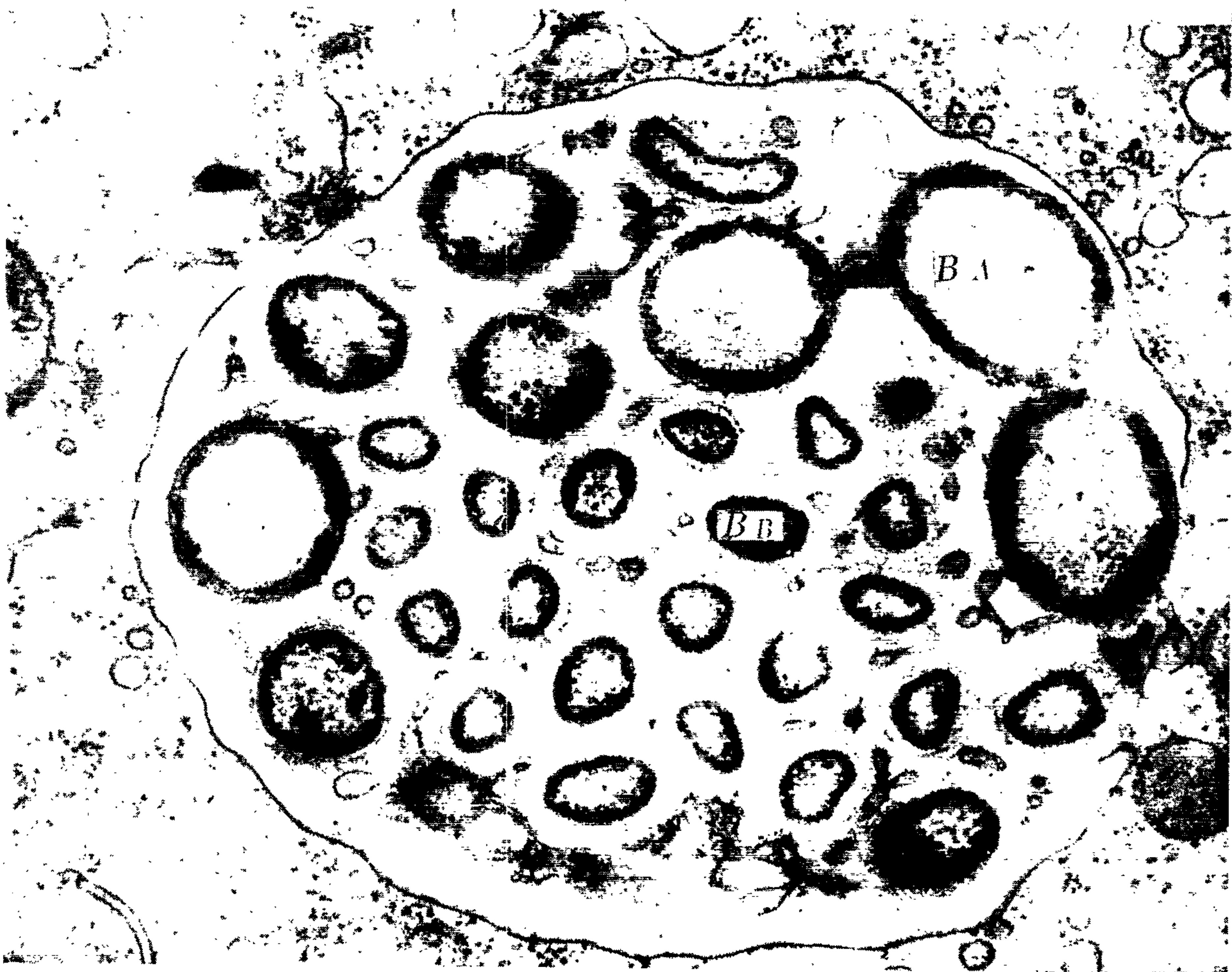


3

PLANCHE III.



4



5

6



7



PLANCHE III.

Fig. 4. — Vacuoles remplies de Bactéries à divers stades de la digestion. (G × 15 000.)

Fig. 5. — Une de ces vacuoles plus grossie montrant de grandes Bactéries du type α (*BA*) et de petites Bactéries du type β (*BB*). Membrane vacuolaire très nette se composant d'un seul feuillet. (G × 39 000.)

PLANCHE IV.

Fig. 6. — Une dilatation de la poche dans laquelle une Bactérie est emprisonnée. (G × 71 000.)

Fig. 7. — Cytoplasme d'un *Trichodinopsis* contenant des Bactéries libres, non envacuolisées. Stade précédant la division ? (G × 7 000.)

de petits cercles qui pourraient être les sections transversales de fibrilles. Sur certaines zones, le feuillet externe ne se voit plus et de fortes fibres s'appliquent contre la face extérieure du feuillet interne. En outre, la paroi du cytopharynx sur de larges surfaces est entourée d'un plasma clair et dense dans lequel circule un réseau de fins tubules. S'agit-il d'un plasma absorbant l'eau ? C'est possible (*fig.* 3, *pl.* II).

La face convexe du cytopharynx, hors des lignes ciliaires, dans sa partie hélicoïdale non doublée extérieurement de fibrilles, s'évagine vers l'extérieur et forme une poche, plus ou moins dilatée ressemblant, à la taille près, au jabot flanquant l'œsophage d'un oiseau. Le cytoplasme dans lequel saille la poche est limité par une membrane faite comme celle de la poche de deux feuillets accolés. Sur une coupe (*fig.* 6, *pl.* IV), on aperçoit donc les deux feuillets de la paroi de la poche, un espace clair plus ou moins épais et les deux feuillets de la membrane cytoplasmique. L'espace intermembranaire contient, dans beaucoup d'individus, des vésicules de forme irrégulière.

La poche en question est remplie de Bactéries qui, pour la plupart, affectent l'aspect de bâtonnets et arrivent au contact même des cils vibratiles (Bactéries α). Dans certains individus, elles se disposent parallèlement les unes aux autres et perpendiculairement à la paroi de la poche. Elles sont Gram-positif. Leur section transversale, circulaire, a un diamètre moyen de 0,4 μ; leur longueur va de 1 à 1,7 μ. Des bâtonnets plus grêles sont mélangés à elles; leur contenu paraît homogène (Bactéries β). S'agit-il de deux espèces de Bactéries ou d'une seule ? N'ayant pas effectué de cultures, nous hésitons à nous prononcer.

La dilatation pariétale du cytopharynx est loin d'avoir la même taille dans tous les individus; dans certains, elle se montre aplatie et ne contient que peu de Bactéries. Dans quelques *Trichodinopsis*, nous n'avons pu la délimiter précisément et avons eu l'impression qu'elle s'était vidée de son contenu et affaissée sur elle-même. La poche, le plus souvent, est plurilobée et parfois creusée de sillons si profonds qu'elle paraît faite de lobules distincts.

Même quand la poche ne se voit plus sur des sujets examinés sous le microscope à lumière, on constate, en microscopie électronique, qu'elle persiste et contient des Bactéries identiques à celles de la poche dilatée. Ainsi, ces Bactéries existent chez tous les *Trichodinopsis* et en tout temps, au moins dans ceux qui habitent le tube digestif d'un *Cyclostoma* adulte.

D'où viennent les Bactéries de la poche ?

Ignorant le destin de la poche et de son contenu au cours de la division et de l'enkystement du Cilié, la transmission directe des Bactéries d'un sujet à un autre reste à démontrer.

Ces Bactéries proviennent-elles du contenu intestinal de l'hôte et sont-elles ingérées électivement par le Cilié ? On doit se le demander.

Nous les avons cherchées dans le tube digestif du Mollusque. Après une coloration par le Ziel ou par le Gram, on voit, dans les frottis, des Bactéries intestinales ressemblant beaucoup à celles du cytopharynx; mais, en l'absence de cultures de Bactéries provenant les unes de la lumière intestinale et les autres de la poche, nous ne sommes pas en mesure d'affirmer l'identité des unes et des autres.

Étant donné que dans la poche, on observe de nombreuses Bactéries en division et qu'aucune ne montre des traces d'altération, on est en droit de conclure qu'elle est le lieu où se multiplient ces microbes.

D'autre part, l'étude des enclaves cytoplasmiques du *Trichodinopsis* nous a révélé des faits intéressants.

Sur nos photographies, nous observons dans le cytoplasme :

a, des mitochondries à tubules internes nombreux; plusieurs sont étirées en haltère ou en biscuit, comme si elles étaient en cours de division;

b, des gouttelettes homogènes, sombres, de nature lipidique;

c, quelques petits dictyosomes;

d, des petites vacuoles à contenu clair;

e, des lames ergastoplasmiques non saupoudrées de granules ribonucléiques;

f, des tubules anastomosés, irréguliers, variqueux appartenant au reticulum endoplasmique;

g, de très petits grains dispersés dans le cytoplasme qui absorbent les électrons et paraissent être de nature ribosomes;

h, des vacuoles, nombreuses, plus ou moins volumineuses, entourées d'une membrane à *contour simple*, remplies de Bactéries.

De l'examen systématique de ces vacuoles, nous retiendrons : 1° que leurs tailles sont très inégales; 2° que le nombre des Bactéries y varie d'une à quelques dizaines; 3° que les Bactéries s'y montrent sous des aspects disparates : les unes ressemblent trait pour trait aux Bactéries de la poche cytopharyngienne, même taille, même structure granuleuse,

les autres sont gonflées et une mince écorce granuleuse entoure leur « internum » clair; une proportion élevée d'entre elles sont à peu près homogènes et claires, seul un liséré à peine teinté les limite (*fig.* 4, *pl.* III).

Dans les vacuoles, nous avons observé, mêlés aux Bactéries, des tubules contournés et des corpuscules de nature indéterminée, ainsi que des bâtonnets grêles, très voisins des Bactéries β de la poche pharyngienne sinon identiques à elles (*fig.* 5, *pl.* III).

La membrane qui limite la vacuole est particulièrement mince lorsque les Bactéries sont gonflées et transparentes aux électrons. Il nous a même semblé qu'elle devient, parfois, évanescente par places.

Par tous leurs caractères, ces vacuoles appartiennent au type alimentaire. Comme elles sont peties, il n'est point surprenant qu'elles n'aient pas été vues par nos prédécesseurs [Fauré-Fremiet ([1]), Issel ([2]), Pellissier ([3])]. Les divers aspects des Bactéries qu'elles contiennent paraissent correspondre aux phases successives d'une digestion.

L'origine de ces vacuoles à partir de la poche pharyngienne nous semble probable. Sur le vivant, à cause de leur petitesse, on ne peut les voir se détacher de la paroi et tomber dans le cytoplasme ambiant; à supposer que le phénomène se passe ainsi. On doit donc s'en tenir à l'examen des photographies prises sous le microscope électronique. Or, on constate sur celles-ci, que les parois de la poche forment des plis, des digitations dans lesquels des Bactéries sont emprisonnées; les digitations en se séparant de la poche paraissent devenir les vacuoles alimentaires dispersées dans tout le corps de l'animal. Cette interprétation se heurte cependant à une sérieuse objection : la paroi de la poche est double, celle des vacuoles simple. Aussi, notre conclusion ne sera-t-elle pas pleinement affirmative.

Toutefois, nous avons observé que les deux feuillets de la paroi de la poche se séparent au niveau des évaginations vacuolaires. Le feuillet interne ne participe pas à l'évagination finale qui donne la vacuole à Bactéries; seul, le feuillet externe s'étire et se modèle sur le contenu. Quant à la membrane cytoplasmique, elle paraît perforée par l'évagination. Si c'est bien ainsi que les faits se déroulent, on comprend pour quel motif la membrane de la vacuole à Bactéries est simple.

Sur quelques coupes, on observe çà et là des sortes de villosités hérissant la poche vers l'extérieur. Ces villosités n'intéressent que le feuillet externe de la paroi de la poche cytopharyngienne. Nous supposons qu'elles sont les pédicules des vacuoles qui se sont détachées de la paroi (*fig.* 2, *pl.* I).

L'interprétation d'après laquelle des Bactéries symbiotiques se développeraient dans le liquide avalé par l'Infusoire et contenu dans sa poche pharyngienne, puis passeraient, par petits paquets, dans le cytoplasme paraît correspondre aux faits observés; mais avant de la tenir pour totalement exacte, quelques vérifications restent à effectuer.

Pour terminer, ajoutons que le cytoplasme de quelques rares *Trichodinopsis* contient en quantité des Bactéries éparses, non contenues dans des vacuoles, qui paraissent identiques à celles de la poche. Le fait a été vu par Fauré-Fremiet. Correspond-il à une anomalie ou annonce-t-il l'éminence de la division ? Nous ne savons choisir.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) E. FAURÉ-FREMIET, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 67, 1909, p. 113-114.

(2) R. ISSEL, *Ann. Museo Civ. St. Nat. Genova*, 3e série, 42.

(3) M. PELLISSIER, *Arch. Zool. exp. gén.*, N. et R., 78, 1936, p. 32-36.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

ÉVOLUTION. — *L' « abrasion préalable » sous-gingivale des molaires de certains Rongeurs et Insectivores. Le cas remarquable d'*Uranomys. Note (*) de M. **Henri Heim de Balsac.**

La révision d'un matériel mammalogique africain considérable, constitué de Rongeurs *Muridæ* et d'Insectivores *Tenrecidæ* et *Soricidæ*, révision entreprise à la demande d'une pléiade de naturalistes tant français qu'étrangers (Belges, Allemands, Suisses, Italiens) qui ont prospecté au cours de ces dernières années l'Ouest et le Centre du continent noir, n'ont pas abouti à de simples conclusions d'ordre systématique; elles nous ont révélé plusieurs ordres de faits qui obligent à réflexion dès qu'on considère leur incidence sur certains problèmes posés par les mécanismes de l'évolution. L'étude de la denture des Mammifères, pour classique et capitale qu'elle soit, est presque toujours insuffisante pour les groupes africains qui nous occupent, et cela sous la plume des meilleurs auteurs. La raison en est due au fait que les spécimens constituant le fond des grandes collections ou ayant servi de Types pour les diagnoses, sont en majorité des animaux adultes. Or, il faut reconnaître que l'état adulte, dans les groupes à une seule dentition, est incompatible avec une étude précise de la denture : chez les Insectivores l'émail est relativement fragile et s'altère dès le début de la mastication, effaçant toute une série de détails tels que les denticulations ou formations cingulaires. Quant aux *Muridæ* des Sous-Familles *Murinæ* et *Dendromurinæ*, les tables d'usure des dents molariformes constituent une « aberration » originelle que la nature se charge de modifier rapidement et radicalement : la face occlusale de ces dents est hérissée de cuspides plus ou moins hautes et aiguës, mais qui sont destinées à être abrasées. Cette usure rapide aboutit (les dents sont à croissance limitée) à une table d'usure à peu près plane où la dentine excavée en cupule sera ceinturée d'un ruban d'émail. Le schéma que nous retrouvons en fait chez tous les *Murinæ* et *Dendromurinæ* adultes s'avère extrêmement décevant, rendant compte du peu d'empressement des systématiciens à décrire les détails de semblables dents. Aussi nous sommes-nous astreint à réunir des individus à dentures jeunes, au moment de l'éruption ou encore recouvertes de tissu gingival et cela pour la totalité des espèces de l'Afrique occidentale et centrale. Un tel rassemblement n'a été possible que grâce aux méthodes modernes de collecte, faites non plus dans un simple but muséologique, mais en vue des études d'Écologie et de Dynamique des populations (Grassé : Gabon; Lamotte, Aellen, Rham : Guinée et Côte-d'Ivoire, Eisentraut, Cameroun; Pierlot, Verschuren, de Witte : I.R.S.A.C. et Parcs nationaux du Congo; Simonetta, Roche : Somalie). D'autre part, les rejections des Strigiformes récoltées à notre

intention par Th. Monod, Lamotte, de Naurois et divers collaborateurs, se sont révélées particulièrement riches en Rongeurs immatures.

De cette étude exhaustive, trois ordres de faits ressortent :

1° Les dents vierges des *Murinæ* et des *Dendromurinæ* montrent, dans un pourcentage très élevé de cas, une série de détails (cuspides accessoires ou en voie de disparition, forme, volume, orientation des cuspides princi-

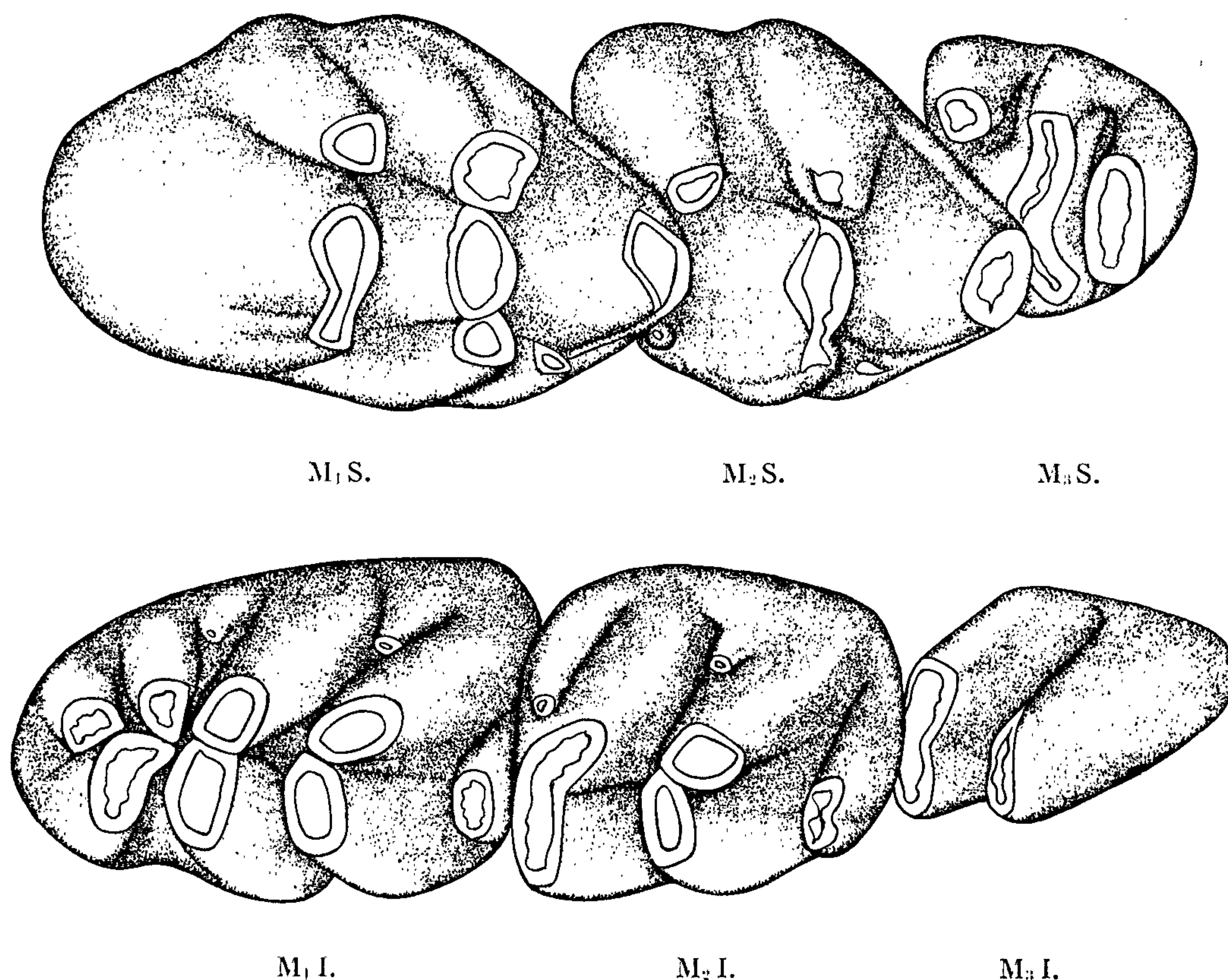


Fig. A. — Les rangées de molaires de *Stochomys longicaudatus*, en période d'éruption, montrant les deux types d'abrasion. Les dernières molaires sont entièrement sous-gingivales. Le lobe antérieur de M_1 montre trois cuspides.

pales, formations cingulaires) caractéristiques des espèces ou de certaines populations. La valeur phylétique et taxonomique de semblables détails paraît certaine.

2° De tels caractères morphologiques n'ont, en fait, qu'une existence éphémère. Chez les Insectivores aussi bien que chez les Rongeurs, ils disparaissent très rapidement après l'éruption dentaire du fait de l'action mécanique de frottement des dents entre elles et avec les aliments. Le pouvoir sélectif d'éléments aussi évanescents ne pouvant être retenu, le problème se pose d'une liaison obligatoire avec d'autres caractères (morphologiques ou physiologiques) qui, eux, donneraient prise à la sélection.

3° Si l'usure mécanique des dents des *Murinæ* est un fait banal et évident, l'examen des dents à un stade prééruptif montre qu'il existe déjà une véritable « abrasion préalable ou prééruptive » alors que la dent n'a pu subir aucun contact extérieur ni frottement. C'est ce fait remarquable que nous avions signalé, en 1958, à propos de dents de *Malacomys longipes* (1). « La modification de la face triturante des molaires, qui reproduit exactement l'effet d'usure, est d'ordre interne et inscrite dans le patrimoine héréditaire, sans relation avec un frottement effectif. »

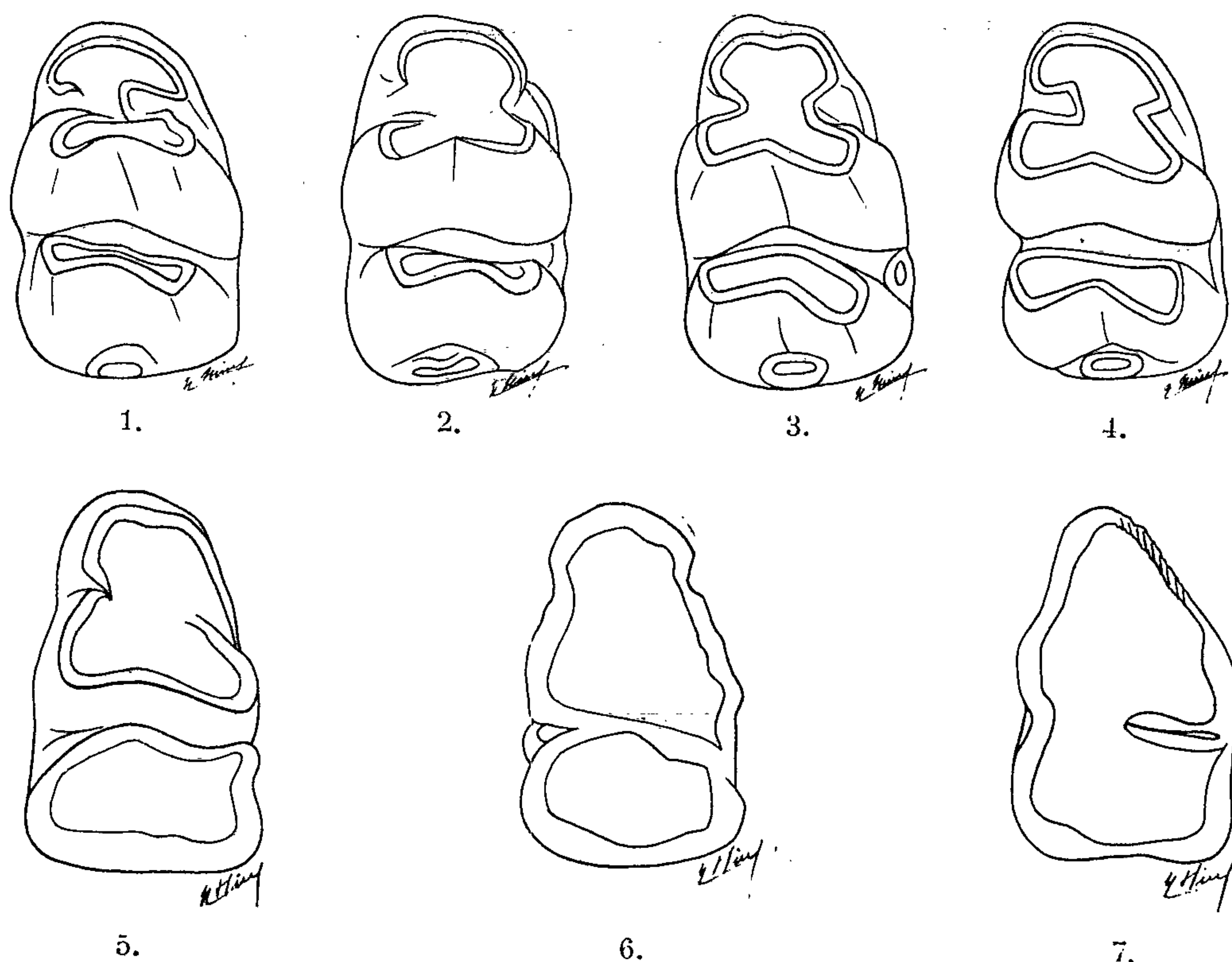


Fig. B. — Divers stades d'usure chez *Uranomys* : 1 et 2, en période d'éruption; 3 et 4, stades plus avancés; 3 montre la trace de deux tubercules; 5, 6, 7, stades terminaux jusqu'à l'ébrèchement de la ceinture d'émail. Première molaire inférieure.

C'est un fait analogue que nous avons rappelé en 1959, à propos du talonide de certaines molaires de *Potamogale velox* (2). En fonction de ces données et d'observations complémentaires Pierre-P. Grassé a pu tenir compte du fait dans une conférence (3).

Nous avons connaissance aujourd'hui, d'une « abrasion prééruptive » chez 23 espèces de *Murinæ* africains, répartis dans les genres ou sous-genres : *Arvicanthis*, *Lemniscomys*, *Stochomys*, *Praomys*, *Hylomyscus*, *Mastomys*, *Leggada*, *Lophuromys*, *Uranomys*, *Acomys*, *Dasymys*, *Oenomys*, *Mylomys*, *Hybomys*, *Malacomys*, *Thamnomys*. Il s'agit donc d'un phénomène très général chez les *Murinæ*. Les *Dendromurinæ* des genres *Steatomys*

et *Deomys* en sont également affectés. Toutefois le genre *Dendromus* paraît échapper à la règle (mais nous n'avons pu obtenir de dents vierges que chez un seul spécimen).

« L'abrasion prééruptive » est plus ou moins profonde selon les genres. Dans la grande majorité des cas, il s'agit d'une « usure » d'apparence superficielle, n'affectant que l'émail. La figure inédite ci-dessus qui représente la denture en éruption de *Stochomys* ([1]) est fort instructive à cet égard. L'émail usé par frottement présente une tranche d'usure nette; l'émail « usé » avant frottement montre, au contraire, une section festonnée comme s'il s'agissait d'une figure de corrosion. On serait donc autorisé à penser qu'il s'agit d'un phénomène localisé à l'organe adamantin ou d'une corrosion de l'émail provenant du tissu gingival. Or le phénomène — et c'est là le fait nouveau sur lequel nous attirons l'attention — est d'une tout autre amplitude et peut affecter la dent en ses divers constituants.

C'est la première molaire inférieure du genre si mal connu *Uranomys* ([5]) qui fournit cet exemple remarquable. Il s'agit ici d'un lobe antérieur qui, au moment de son éruption, présente déjà l'aspect et les caractères d'un lobe très usé, tel que nous le connaissons chez les *Murinæ* âgés. Il n'est plus question, dans ce cas extrême, d'une simple disparition de l'émail, mais d'une profonde modification de la masse même de dentine qui forme le socle des cuspides.

Le lobe antérieur de M_1, tuberculé chez tous les *Murinæ* ([6]) apparaît chez *Uranomys* sous forme d'une simple cupule assez excavée et ceinturée d'émail, une véritable cuiller. *Ainsi au moment de l'éruption dentaire se trouve déjà réalisée la copie de la future usure mécanique.* Chez certains individus (*fig.* 3), on retrouve le vestige de deux tubercules ancestraux sans qu'on puisse en reconstituer la morphologie exacte. Toutefois, si l'on examine la molaire homologue d'*Acomys* — le plus proche parent d'*Uranomys* — et qu'on en suive les stades d'usure mécanique, on constate qu'une usure déjà avancée chez *Acomys* correspond au stade initial d'*Uranomys*.

Ainsi donc, chez tous les *Murinæ* africains examinés, nous relevons un phénomène de copie reproduisant par avance des stades d'abrasion mécanique, et cela jusqu'à un stade avancé dans le cas extrême d'*Uranomys*. Il est impossible d'admettre désormais que l'ensemble du germe dentaire ne soit pas impliqué dans ce phénomène.

Nous nous trouvons en présence d'un cas analogue ou parallèle à celui des callosités embryonnaires mises en évidence par L. Cuénot chez le Phacochère, le Chameau et l'Autruche.

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) H. Heim de Balsac et M. Lamotte, *La Réserve nationale intégrale du mont Nimba*, 15, *Mammifères Rongeurs*, Ifan-Dakar, 1958, p. 350.

(2) CH. GUTH, H. HEIM DE BALSAC et M. LAMOTTE, *Recherches sur la morphologie de* Micropotamagale lamottei *et l'évolution des Potamogalinés* (*Mammalia*, décembre 1959).

(3) P.-P. GRASSÉ, *Année Biologique*, 4e série, 1, fasc. 7-8, 1962, p. 375-388.

(4) C'est la première denture jeune connue de cette espèce et elle provient de la Mission biologique au Gabon.

(5) Grâce à l'activité de M. Lamotte et de R. de Naurois nous avons obtenu une série d'âges variés et représentant plusieurs populations de ce très rare Rongeur.

(6) Le lobe antérieur peut comporter, soit trois cuspides (*fig.* A), soit deux, soit une seule (certains *Leggada*). Il nous semble qu'il s'agit d'une évolution régressive, contrairement à l'opinion de Sthelin et Chaub.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences de Lille.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème de Skolem.*

Note (*) de M. **Horacio Porta**, présentée par M. Gaston Julia.

Rappel de la définition des « algèbres implicatives de Hilbert » (qui ont un rapport étroit avec le calcul propositionnel implicationnel positif), et des résultats de A. Diego concernant ces algèbres; rappel de la définition et des principales propriétés des « algèbres de Hertz ». Définition d'une « algèbre de Hertz libre sur une algèbre de Hilbert ». Énoncé et démonstration du théorème : Pour chaque algèbre de Hilbert A, il existe une algèbre de Hertz libre sur A, qui est unique à un isomorphisme près. Conséquences.

1. La notion de *modèle implicatif* introduite par L. Henkin [1] — qu'on appelle aussi une « algèbre implicative de Hilbert » ou plus simplement une « algèbre implicative » ou même une « algèbre de Hilbert » — joue dans l'étude du calcul propositionnel implicatif positif [1] un rôle analogue à celui des algèbres de Boole dans le calcul propositionnel classique. Nous pouvons la définir, d'après A. Diego [2], de la manière suivante :

1.1. Définition. — *Une algèbre de Hilbert est un système* $(A, \rightarrow)$ *formé par un ensemble* A *non vide et une fonction* $\rightarrow$ *de* $A \times A$ *dans* A (*nommée opération d'implication*) *vérifiant les égalités suivantes :*

(D_1) $$a \rightarrow a = b \rightarrow b,$$

(D_2) $$(a \rightarrow a) \rightarrow a = a,$$

(D_3) $$a \rightarrow (b \rightarrow c) = (a \rightarrow b) \rightarrow (a \rightarrow c),$$

(D_4) $$(a \rightarrow b) \rightarrow ((b \rightarrow a) \rightarrow a) = (b \rightarrow a) \rightarrow ((a \rightarrow b) \rightarrow b)$$

quels que soient a, b, c dans A.

Contrairement à la définition de Henkin, dans celle-ci ne figurent que des égalités. L'élément fixe $a \rightarrow a$ sera noté 1. Nous écrirons $a \leq b$ pour indiquer que $a \rightarrow b = 1$; la relation $\leq$ ainsi définie est une relation d'ordre sur A ayant 1 pour dernier élément.

Les notions d'homomorphisme, isomorphisme, produit cartésien, etc. se définissent de la manière habituelle.

Si $\mathcal{O}$ est la famille des ensembles ouverts d'un espace topologique et si pour chaque couple ordonné d'ensembles ouverts (x, y) nous représentons par $x \rightarrow y$ l'intérieur de l'ensemble $\complement x \cup y$, alors il est bien connu que le système $(\mathcal{O}, \rightarrow)$ est une algèbre de Hilbert; il s'agit de l'exemple le plus important, car A. Diego [2] a montré que toute algèbre de Hilbert est isomorphe à une sous-algèbre d'une algèbre de cette nature.

Rappelons que :

1.2. Définition. — *Un système déductif de l'algèbre de Hilbert* A *est une partie* D *de* A *telle que :* 1° $1 \in D$; 2° *si a,* $b \in D$, *alors* $b \in D$ (modus

ponens). *Le système déductif engendré par une partie* X *de* A *est l'intersection de tous les systèmes déductifs qui contiennent* X.

La notion d'algèbre de Hilbert libre se définit à la manière habituelle :

1.3. Définition. — *Étant donné un nombre cardinal c, on appelle Algèbre de Hilbert libre avec c générateurs libres toute algèbre de Hilbert* $\mathcal{L}_c$ *ayant une famille* G *de générateurs de puissance c telle que pour chaque application f de* G *dans une algèbre de Hilbert* A, *il existe un homomorphisme* $\bar{f}$ *de* $\mathcal{L}_c$ *dans* A *qui est une extension de f.*

L'existence des algèbres de Hilbert libres a été démontrée par L. Henkin (¹).

Remarquons maintenant qu'une algèbre de Hilbert n'est pas, en général, un ensemble réticulé inférieurement.

1.4. Définition. — *Si une algèbre de Hilbert* (A, $\rightarrow$) *est un ensemble réticulé inférieurement par rapport à la relation d'ordre* $\leq$, *nous dirons que* A *est une algèbre de Hertz.*

Une algèbre de Hertz peut être définie comme un système (A, $\rightarrow$, $\wedge$), où A est un ensemble sur lequel sont définies les deux opérations binaires $\rightarrow$ et $\wedge$, telles que (³) :

(M_1) $$a \rightarrow a = b \rightarrow b,$$

(M_2) $$(a \rightarrow b) \wedge b = b,$$

(M_3) $$a \rightarrow (b \wedge c) = (a \rightarrow c) \wedge (a \rightarrow b),$$

(M_4) $$a \wedge (a \rightarrow b) = a \wedge b.$$

La notion d'algèbre de Hertz libre se définit de la manière habituelle.

Considérons maintenant la définition suivante :

1.5. Définition. — *On appelle algèbre de Hertz libre sur une algèbre de Hilbert donnée* A *tout système* (A, f_A, H_A) *tel que :*

(L_1) H_A *est une algèbre de Hertz;*

(L_2) f_A *est une injection de* A *dans* H_A *tel que*

$$f_A(x \rightarrow y) = f_A(x) \rightarrow f_A(y);$$

(L_3) H_A est l'algèbre de Hertz engendrée par f_A (A);

(L_4) Étant donnée une algèbre de Hertz H et une application h de A dans H telle que $h(x \rightarrow y) = h(x) \rightarrow h(y)$, alors il existe un homomorphisme $\bar{h}$ de l'algèbre de Hertz H_A dans l'algèbre de Hertz H tel que $\bar{h} \circ f_A = h$; nous dirons que $\bar{h}$ est l'homomorphisme induit par h.

Pour abréger, nous dirons aussi que H_A est l'algèbre de Hertz libre sur A.

1.6. Théorème. — *Pour chaque algèbre de Hilbert* A *il existe une algèbre de Hertz libre sur* A, *qui est unique à un isomorphisme près.*

Indiquons la démonstration dans ses lignes générales. Soit A l'algèbre de Hilbert donnée et $\mathcal{F}$ la famille des parties finies, non vides, de A, et posons $I = \{1\}$. Si $X = \{x_1, \ldots, x_n\}$ et $Y = \{y_1, \ldots, y_m\}$ sont

deux éléments de $\mathcal{F}$, posons

$$X \rightarrow Y = \bigcup_{j=1}^{m} \{(x_1 \rightarrow (x_2 \rightarrow \ldots \rightarrow (x_n \rightarrow y_j) \ldots)\},$$
$$X \wedge Y = X \cap Y.$$

Nous avons alors un système $(\mathcal{F}, \rightarrow, \wedge)$ formé par un ensemble $\mathcal{F}$ et deux opérations binaires $\rightarrow$ et $\wedge$ définies sur $\mathcal{F}$.

Posons $X \equiv Y$ pour indiquer que $X \rightarrow Y = I$ et $Y \rightarrow X = I$. Dans ces conditions, $\equiv$ est une relation de congruence définie sur $\mathcal{F}$, compatible avec les opérations binaires $\rightarrow$ et $\wedge$. L'algèbre quotient correspondante $H_A = \mathcal{F}/\equiv$ est une algèbre de Hertz. Si, pour chaque $a \in A$, nous représentons par $f_A(a)$ la classe de congruence modulo $\equiv$ qui contient l'élément $\{a\}$, alors le système (A, f_A, H_A) est une algèbre de Hertz libre sur A. L'unicité de H_A à un isomorphisme près résulte de (L_1).

2. Nous nous proposons maintenant d'indiquer les premières propriétés de H_A.

2.1. Définition. — *Si f est un homomorphisme de l'algèbre de Hilbert* A *dans l'algèbre de Hilbert* B *et si f_B est l'homomorphisme injectif de* B *dans H_B, nous représenterons par H_f l'homomorphisme de H_A dans H_B induit par $f_B \circ f$.*

2.2. Théorème. — *La correspondance A $\rightarrow H_A$, $f \rightarrow H_f$ est un foncteur covariant commutant avec les produits finis qui envoie les algèbres de Hilbert finies (resp. libres avec c générateurs) dans les algèbres de Hertz finies (resp. libres avec c générateurs). Si* A *est une algèbre de Hertz, alors H_A est isomorphe (au moyen de f_A) à* A.

En utilisant un résultat de A. Diego [2] d'après lequel les algèbres de Hilbert libres avec un nombre fini de générateurs sont finies, nous pouvons affirmer que :

2.3. Corollaire. — *Toute algèbre de Hertz libre avec un nombre fini de générateurs est finie.*

Th. Skolem a démontré [4] que le calcul propositionnel intuitioniste avec implication et conjonction [5] est une extension conservative du calcul propositionnel implicatif positif. Si $\mathcal{L}'$ et $\mathcal{L}$ représentent les algèbres de Lindenbaum correspondantes, nous voyons, d'après 2.2, que $\mathcal{L}'$ est l'algèbre de Hertz libre sur $\mathcal{L}$, et ce résultat est une version algébrique du théorème de Skolem.

(*) Séance du 17 avril 1963.

[1] L. Henkin, *Fund. Math.*, 37, 1950, p. 63-74.

[2] A. Diego, *Revista de la U. M. A.*, 20, 1962, p. 310-311; *voir* aussi la thèse de cet auteur (1961) présentée à l'Université de Buenos-Aires.

[3] A. Monteiro, *Revista de la U. M. A.*, 17, 1955, p. 149-160. (*Voir* aussi H. Curry, *Leçons de Logique algébrique*, Paris, 1952, p. 67.)

[4] Th. Skolem, *Revista Mat. Hispano Americana*, (4), 12, 1952.

[5] Hilbert-Bernays, *Grundlagen der Mathematik*, Berlin, 1939.

ALGÈBRE. — *Systèmes d'idéaux d'un demi-groupe.* Note (*) de M. **Julien Querré**, présentée par M. René Garnier.

Nous développons dans cette Note une théorie des *r*-idéaux sur un demi-groupe, analogue à celle de Lorenzen-Prüfer pour les groupes préordonnés. Incidemment nous obtenons une voie nouvelle pour la recherche des groupes homomorphes à un demi-groupe ([1]).

On note D un demi-groupe, S un sous-demi-groupe. Un complexe X de D sera dit *minoré suivant* S, s'il existe $\alpha \in D$ tel que $\alpha x \in S$ pour tout $x \in X$. Un complexe Y sera dit *non dégénéré suivant* S si $Y .\cdot S$, $Y \cdot . S$ et $(Y .\cdot S) \cdot . S$ sont des complexes. On notera $\mathfrak{G}(S)$ l'ensemble des complexes de D minorés et non dégénérés suivant S et $\mathfrak{P}(D)$ l'ensemble des parties de D.

S sera dit *nomalisable* si $\mathfrak{G}(S)$ est un sous-demi-groupe résidué de $\mathfrak{P}$. Si $\mathfrak{G}(S)$ est stable pour l'union des parties, on dira que S est *réticulable*.

Lemme. — *Un demi-groupe réflectif et net* S *est nomalisable.*

Théorème 1. — *Si* S *est un sous-demi-groupe normal et unitaire*, $\mathfrak{G}(S)$ *est* $\mathcal{A}$*-nomal.*

Soit $X \in \mathfrak{G}(S)$ et $m \in D$ tel que $mX \subseteq X$. Il existe x et x' appartenant à X tels que $mx = x'$ et donc si $\alpha X \subseteq S$, on a $\alpha m x = \alpha x' \in S$, puis $m x \alpha \in S$ puisque S est réflectif, et enfin comme $x\alpha \in S$ avec S unitaire, $m \in S$. Finalement, $X .\cdot X \subseteq S$ quel que soit $X \in \mathfrak{G}(S)$. S est donc élément bi-maximal ([2]).

Soit U un sous-demi-groupe normal et unitaire de D, $\mathfrak{A}$ l'équivalence $\mathcal{A}$-nomale dans $\mathfrak{G}(U)$ et $\mathcal{R} = \mathcal{R}_U = {}_U\mathcal{R}$ l'équivalence principale attachée à U ([1]).

Théorème 2. — *Les ensembles-quotients* $\mathfrak{G}(U)/\mathfrak{A}$ *et* $D/\mathcal{R}$ *sont isomorphes.*

Ce résultat fournit donc une nouvelle méthode de construction d'un groupe homomorphe à un demi-groupe. Conformément à la Note ([2]), le sous-ensemble $\mathfrak{G}^*(U)$ des résiduels de U est un groupe homomorphe à D pour la loi

$$(U:A)\circ(U:B) = U:BA \qquad [A, B \in \mathfrak{G}^*(U)].$$

Considérons maintenant un demi-groupe D et un sous-demi-groupe S nomalisable. On appellera φ*-système bilatère* du couple (D, S) une application $X \xrightarrow{\varphi} X_\varphi$ de $\mathfrak{G}(S)$ dans $\mathfrak{P}(D)$ telle que :

1. $X \subseteq X_\varphi$;
2. $X \subseteq Y_\varphi \Rightarrow X_\varphi \subseteq Y_\varphi$;
3. $X_\varphi a \subseteq (Xa)_\varphi, \quad \forall a \in D$;

3'. $a X_\varphi \subseteq (aX)_\varphi, \quad \forall a \in D$;

4. $S = S_\varphi$;
5. $X_\varphi S \subseteq X_\varphi$;

5'. $S X_\varphi \subseteq X_\varphi$.

Si $X = X_\varphi$ on dit que X est un φ-*idéal fractionnaire bilatère*. On notera $\mathfrak{G}_\varphi$ l'ensemble des φ-idéaux bilatères. La φ-*multiplication* désignera la loi de composition

$$A_\varphi \circ B_\varphi = (A.B)_\varphi, \quad \forall A, B \in \mathfrak{G}(S).$$

Un φ-système bilatère est une application de fermeture dans $\mathfrak{G}(S)$. L'équivalence de fermeture associée $\mathcal{H}_\varphi$ est régulière pour la multiplication des parties. $\mathfrak{G}(S)/\mathcal{H}_\varphi$ est donc un demi-groupe isomorphe à $\mathfrak{G}_\varphi$, l'opération dans $\mathfrak{G}_\varphi$ étant la φ-multiplication. Si $\mathfrak{A}_S$ est l'équivalence du type $\mathfrak{A}$ associée à S, on a pour tout φ-système bilatère

$$\mathcal{H}_\varphi \subseteq {}_S\mathfrak{A} \cap \mathfrak{A}_S.$$

THÉORÈME 3. — *Si* S *est symétrique, résiduel de lui-même, la famille des φ-systèmes bilatères possède un élément maximal ν et $\mathcal{H}_\nu = \mathfrak{A}_S = {}_S\mathfrak{A}$.*

S est symétrique dans $\mathfrak{G}(S)$ si $\mathfrak{A}_S = {}_S\mathfrak{A}$. L'application

$$X \xrightarrow{\nu} X_\nu = S^{\cdot}.(S.^{\cdot}X)$$

est une fermeture dans $\mathfrak{G}(S)$ et ν satisfait aux axiomes 1 et 2 des φ-systèmes bilatères. En raison de la régularité de $\mathfrak{A}_S$ pour la multiplication, les axiomes 3 et 3′ sont vérifiés. Puisque S est résiduel de lui-même, $S = S_\nu$. Enfin

$$SX_\nu = S[S^{\cdot}.(S.^{\cdot}X)] \subseteq S^2{}^{\cdot}.(S.^{\cdot}X) \subseteq X_\nu.$$

De même, $X_\nu S \subseteq X_\nu$. Ainsi ν définit, un φ-système : le ν-*système bilatère*, donc ${}_S\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_S$ est l'équivalence associée et comme

$$\mathcal{H}_\varphi \subseteq {}_S\mathfrak{A} \cap \mathfrak{A}_S = \mathfrak{A}_S = \mathcal{H}_\nu$$

quel que soit φ, ce ν-système est le moins fin.

Si l'on pose $A^{-1} = S.^{\cdot}A$, ${}^{-1}A = S^{\cdot}.A$, les propriétés suivantes sont équivalentes :

1° A *est un ν-idéal bilatère;*

2° $A = {}^{-1}(A^{-1}) = ({}^{-1}A)^{-1}$.

(D, S) sera dit couple *unitaire* s'il existe un élément unité $e \in D \cap S$.

En particulier, si S *est nomalisable, permutable, résiduel de lui-même, il existe un s-système bilatère $\mathcal{H}_s = \mathcal{F}_s = {}_s\mathcal{F}$. Si* (D, S) *est unitaire, ce s-système est le φ-système le plus fin.*

Nous dirons que (D, S) a la propriété φ-β-*totale* si $\mathfrak{G}_\varphi$ est un groupe pour la φ-multiplication; φ-γ-*totale à gauche* si $\mathfrak{G}_\varphi$ est un semi-groupe à gauche.

THÉORÈME 4. — (D, S) *a la propriété φ-β-totale si et seulement si $\mathcal{H}_\varphi$ est l'équivalence $\mathfrak{A}$-nomale dans $\mathfrak{G}$* (S). *Le φ-système s'identifie avec le ν-système bilatère.*

Si $X_\varphi^{\cdot}.X_\varphi \subseteq S$, $\forall X \in \mathfrak{G}(S)$, on dira que (D, S) a la propriété ν-β-totale forte; $\mathfrak{G}_\nu$ est un groupe et S est élément bimaximal de $\mathfrak{G}(S)$.

Un élément x du demi-groupe D sera dit *presque entier sur* S si l'ensemble $\{x^n\}$, n entier > 0, est minoré suivant S. Le couple (D, S) sera dit *totalement clos* si tout élément de D presque entier sur S appartient à S.

THÉORÈME 5. — (D, S) *est totalement clos si et seulement s'il vérifie la propriété* ν-β-*totale forte.*

Un élément $P \in \mathfrak{T}(S)$ sera dit *entier* si $P \subseteq S$. Notons $\mathfrak{T}^\star(S)$ l'ensemble des entiers de $\mathfrak{T}(S)$. Si $P \in \mathfrak{T}^\star(S)$ et $P^{\cdot}.P = P.^{\cdot}P = S$, il sera dit *complet.* Un élément entier, complet sera dit *premier* si $AB \subseteq P$ entraîne $B \subseteq P$ ou $A \subseteq P$. Le couple (D, S) est dit *majoré* si le ν-système bilatère existe. On notera en particulier $\mathfrak{T}^\star_\nu$ l'ensemble des ν-idéaux bilatères entiers.

THÉORÈME 6. — *Si* (D, S) *est majoré,* ν-*nœthérien, ayant la propriété* ν-β-*totale forte et si* S *est réticulable, tout* ν-*idéal entier propre est d'une manière unique égal au* ν-*produit d'un nombre fini de* ν-*idéaux premiers propres.*

THÉORÈME 7. — *Si* (D, S) *est majoré et si* $\mathfrak{T}^\star_\nu$ *est intégralement fermé* ($A_\nu^{\cdot}.A_\nu = A_\nu.^{\cdot}A_\nu = S$) (D, S) *est totalement clos.*

Un couple (D, S) majoré, réticulable, ν-nœthérien sera dit *couple de Dedekind* si $\mathfrak{T}^\star_\nu$ est intégralement fermé.

THÉORÈME 8. — *Un couple unitaire est un couple de Dedekind si et seulement si tout* ν-*idéal entier est d'une manière unique un* ν-*produit de* ν-*idéaux maximaux permutables et complets.*

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) P. DUBREIL, *Algèbre*, Gauthier-Villars, Paris, 2e édition, 1953.

(2) J. QUERRÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 203.

(*Collège Scientifique universitaire, Brest.*)

ESPACES DE HILBERT. — *L'approximation spectrale dans certains espaces hilbertiens.* Note (*) de M. **Edwin J. Akutowicz**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étudie un problème concernant l'approximation spectrale dans un espace hilbertien H_Ω à poids Ω; à savoir, étant donné un ensemble linéaire E, on donne des conditions portant sur Ω et E entraînant que toute distribution dans H_Ω à support dans E soit limite dans H_Ω d'une suite de mesures à support dans E.

1. Énoncé d'un théorème. — Soit Ω une fonction non négative, continue et sommable sur la droite réelle, H_Ω l'espace hilbertien des distributions T à support réel ayant pour transformée de Fourier une fonction $\mathcal{F}T$ telle que l'énergie de T soit finie :

$$\| T \|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} | \mathcal{F} T(x) |^2 \Omega(x)\, dx < \infty.$$

Étant donné un compact $E \subset (-\infty, \infty)$, on dira que l'approximation spectrale est valable si toute distribution de H_Ω à support contenu dans E est limite dans H_Ω des mesures à support contenu dans E. Dans cette Note on étudiera la liaison entre trois choses : 1° la topologie de H_Ω, c'est-à-dire le comportement du poids Ω à l'infini; 2° la structure de l'ensemble E; 3° la validité de l'approximation spectrale.

Théorème. — *Admettons les hypothèses suivantes :*

(I) *Pour une progression arithmétique (de raison arbitrairement grande) de nombres réels* $\{ n' \}$ *on a pour un* α, $0 < \alpha \leqq 1$,

$$\Omega(n') \geqq O(| n' |^{-1-\alpha}) \qquad (| n' | \to \infty);$$

(II) *Pour un* $\beta > \alpha$,

$$\int_{-\infty}^{\infty} | x |^\beta \Omega(x)\, dx < \infty;$$

(III) *En désignant par* l_ν *la longueur des intervalles complémentaires de* E *(excluant les deux demi-droites), on a*

$$\sum_\nu l_\nu^{\frac{\beta-\alpha}{2}} < \infty \qquad \text{et mesure linéaire de } E = 0.$$

Alors l'approximation spectrale est valable.

Remarquons que (I) et (II) entraînent une certaine irrégularité de la fonction Ω à l'infini.

2. Holomorphisation du problème. — Soit T un vecteur arbitraire de H_Ω. Les fonctions $\lambda(x)$, $-\infty < x < \infty$, pour lesquelles $\langle T, \lambda \rangle$ est une forme linéaire H_Ω-continue définie par $2\pi \langle T, \lambda \rangle = \langle \mathcal{F}T, \mathcal{F}\lambda \rangle$ sont celles qui satisfont à

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{| \mathcal{F}\lambda(t) |^2}{\Omega(t)}\, dt < \infty.$$

Désignons cette classe par Λ. L'énergie de T est la racine carrée de

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{F}T(x)\,\mathrm{ch}\,x|^2 \frac{\Omega(x)}{\mathrm{ch}^2 x}\,dx, \qquad \mathrm{ch}\,x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}.$$

On va opérer avec $\mathcal{F}T\,\mathrm{ch}$, Ω/ch^2 au lieu de $\mathcal{F}T$, Ω, respectivement. Posons T_i pour la translatée de T par l'unité imaginaire i. Alors $\mathcal{F}T\mathrm{ch} = \mathcal{F}T'$, $T' = (T_i + T_{-i})/2$. Les distributions T' engendrées de cette manière opèrent dans un espace fondamental Λ' tel que $\mathcal{F}\Lambda'\,\mathrm{ch} = \mathcal{F}\Lambda$. Les éléments de Λ' sont des fonctions holomorphes dans la bande $|y| < 1$ et continues dans $|y| \leq 1$. Il est facile de voir que

$$\begin{aligned} 2\pi\langle T, \lambda\rangle &= \langle \mathcal{F}T, \mathcal{F}\lambda\rangle \\ &= \langle \mathcal{F}T', \mathcal{F}\lambda'\rangle \\ &= 2\pi\langle T', \lambda'\rangle. \end{aligned}$$

3. Quelques convolutions. — Posons

$$\omega'(x+iy) = \mathcal{F}^{-1}(\Omega\,\mathrm{ch}^{-2})(x+iy), \qquad |y| \leq 2.$$

La convolution au sens de distributions $T'\star\omega'$ peut être considérée comme un élément de Λ'. On démontre alors que

(3.1) $$\|T\|^2 = \|T'\|^2 = \langle T', T'\star\omega'\rangle.$$

Le lemme suivant joue un rôle essentiel dans la preuve du théorème.

Lemme. — *La fonction* $T'\star\omega'$ *appartient à la classe* Lip $\beta/2$ *sur la frontière* $|y| = 1$.

Ceci revient à dire que $T\star\omega$ possède la même régularité sur l'axe réel. En posant ω_x pour la translatée de la fonction $\omega = \mathcal{F}^{-1}\Omega$ par x, on établit sans peine que la famille

$$F_\omega = \left\{ \frac{\omega_x - \omega_y}{|x-y|^{\frac{\beta}{2}}} \,\middle|\, -\infty < x, y < \infty \right\}$$

est une partie bornée de l'espace Λ, ce qui donne le résultat, en utilisant l'hypothèse (II).

4. L'indicatrice harmonique. — Il est loisible de supposer les distributions T réelles. Considérons alors un T orthogonal dans H_Ω à toute mesure portée par E. En particulier, pour $a \in E$, on aura

(4.1) $$0 = (T', \delta'_a)_{H_\Omega} = \langle \delta'_a, T'\star\omega'\rangle = \frac{T'\star\omega'(a+i) + T'\star\omega'(a-i)}{2}.$$

Par une représentation conforme χ de la bande $|y| < 1$ sur le disque unité $|w| < 1$ la fonction $T'\star\omega'$ correspond à une fonction $f(w)$, l'ensemble $E + i \cup E - i$ correspond à un ensemble $E_0 \cup \overline{E}_0$ et (4.1) s'écrit

(4.2) $$f(e^{i\theta}) + f(e^{-i\theta}) = 0, \qquad e^{i\theta} \in E_0 \cup \overline{E}_0.$$

Le fait que T est réel entraîne que (4.2) équivaut à

(4.3) $$\mathrm{Re}\, f(e^{i\theta}) = 0, \qquad e^{i\theta} \in E_0 \cup \overline{E}_0.$$

Une distribution T′ portée par $E + i \cup E - i$ correspond à une distribution S portée par $E_0 \cup \overline{E}_0$ telle que

$$\langle T', \lambda' \rangle = \langle S, \lambda' \circ \chi^{-1} \rangle.$$

L'indicatrice de S est par définition la fonction $t(\zeta)$ holomorphe en dehors du support de S :

$$t(\zeta) = \left\langle S, \frac{1}{\zeta - .} \right\rangle, \qquad \zeta \notin F = \text{support de S}.$$

L'appartenance de T à H_Ω restreint la croissance de $t(\zeta)$ pour ζ tendant vers le support de S en suivant un rayon de $|\zeta| < 1$, à savoir,

$$t(\zeta) = O\left((1 - |\zeta|)^{-1-\frac{\alpha}{2}}\right). \tag{4.4}$$

Le principe du maximum donne ensuite

$$t(\zeta) = O\left(d(F, \zeta)^{-1-\frac{\alpha}{2}}\right), \tag{4.5}$$

où $d(F, \zeta)$ égale la distance de ζ à l'ensemble F. Pour obtenir (4.4) on utilise la condition (I) après avoir suffisamment localisé T.

L'indicatrice harmonique d'une distribution S portée par la circonférence est par définition la fonction harmonique

$$h(r, \theta) = \left\langle S, \frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r\cos(\theta - .)} \right\rangle.$$

Lorsque $e^{i\theta} \notin$ support de S, on a

$$\lim_{r \to 1} h(r, \theta) = 0. \tag{4.6}$$

5. Conclusion de la démonstration. — On établira, dans l'hypothèse (4.1), que

$$\langle T', T' \star \omega' \rangle = 0,$$

ce qui équivaut à T′ = T = 0 d'après (3.1). Passons au disque unité : Pour l'approximation concentrique $f_r(w) = f(rw)$ on a $\lim_{r \to 1} f_r = f$ dans $\Lambda' \circ \chi^{-1}$, d'où, en notant le noyau de Poisson $P(\zeta, w)$,

$$\begin{aligned}
\langle T', T' \star \omega' \rangle &= \langle S, f \rangle \\
&= \lim \langle S, f_r \rangle \\
&= \lim \left\langle S, \int_{|w| = \frac{1}{\sqrt{r}}} f_r(w)\, P(\zeta, w)\, d(\arg w) \right\rangle \\
&= \lim \int_{|w| = \frac{1}{\sqrt{r}}} f_r(w) \langle S, P(\zeta, w) \rangle\, d(\arg w) \\
&= \lim \int_{|w| = \frac{1}{\sqrt{r}}} \operatorname{Re} f_r(w)\, h\left(\frac{1}{|w|}, \arg w\right) d(\arg w)
\end{aligned}$$

Mais la valeur de la dernière limite est zéro, vu (4.3), (4.5), (4.6) et (III).

(*) Séance du 10 juin 1963.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Valeur moyenne du scalaire de courbure sur une variété compacte. Applications relativistes.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. Jean Leray.

Sur toute variété compacte, de dimension impaire supérieure à 2, il existe une métrique elliptique dont la valeur moyenne du scalaire de courbure est égale à un réel arbitraire. Application : existence de données de Cauchy relatives aux équations d'Einstein du cas extérieur sur une variété compacte à trois dimensions quelconque.

1. Soit V_n une variété différentiable compacte, de dimension n supérieure à 2. On ne restreint pas la généralité en la supposant orientable : il suffit de passer au revêtement orientable à deux feuillets. Il existe toujours sur V_n une métrique elliptique $h_{\alpha\beta}$, et nous désignerons la valeur moyenne de son scalaire de courbure par a :

$$\int_{V_n} R\eta = a\int_{V_n} 1 . \eta.$$

Ceci posé, soit K une fonction positive sur V_n. Si les éléments relatifs à la métrique conforme $K\,h_{\alpha\beta}$ sont affectés d'un astérisque, on a [1]

$$K\overset{\star}{R} = R + \frac{4(1-n)}{n-2} K^{-\frac{1}{2}\left(\frac{n}{2}-1\right)} \Delta_2 K^{\frac{1}{2}\left(\frac{n}{2}-1\right)},$$

où

$$\Delta_2 = \nabla^\alpha \partial_\alpha.$$

Puisque $\overset{\star}{\eta} = K^{n/2}\eta$, en posant $\varphi = K^{1/2[(n/2)-1]}$ la valeur moyenne M de $\overset{\star}{R}$ est donnée par

$$M\int_{V_n} \varphi^{\frac{2n}{n-2}}\eta = \int_{V_n}\left[R\varphi^2 + \frac{4(1-n)}{n-2}\varphi\,\Delta_2\varphi\right]\eta.$$

Mais

$$\varphi\,\Delta_2\varphi = \frac{1}{2}\Delta_2\varphi^2 - \Delta_1\varphi, \qquad \text{où} \quad \Delta_1\varphi = h^{\alpha\beta}\partial_\alpha\varphi\,\partial_\beta\varphi;$$

d'où

$$M\int_{V_n} \varphi^{\frac{2n}{n-2}}\eta = \int_{V_n}\left[R\varphi^2 + \frac{4(n-1)}{n-2}\Delta_1\varphi\right]\eta.$$

Soient λ un réel, ψ une fonction de classe C^2 qui n'est constante sur aucun ouvert de V_n; on peut prendre pour fonction φ, $2 + \cos\lambda\psi$ qui est positif. Il vient

$$M\int_{V_n} (2+\cos\lambda\psi)^{\frac{2n}{n-2}}\eta = \int_{V_n} R(2+\cos\lambda\psi)^2\eta + \frac{4(n-1)\lambda^2}{n-2}\int_{V_n}\sin^2\lambda\psi\,\Delta_1\psi.\eta.$$

Sous les hypothèses faites sur ψ, on sait que pour toute fonction continue g sur V_n,

$$\lim_{\substack{\lambda\in\mathbb{N}\\ \to\infty}} \int_{V_n} g\cos\lambda\psi.\eta = 0.$$

Il en résulte

$$\lim_{\lambda=\infty}\int_{V_n}\sin^2\lambda\psi\,\Delta_1\psi.\eta=\frac{1}{2}\int_{V_n}\Delta_1\psi.\eta>0.$$

Comme

$$\left|\int_{V_n}R(2+\cos\lambda\psi)^2\eta\right|\leq 9\int_{V_n}|R|\eta,$$

$$\int_{V_n}(2+\cos\lambda\psi)^{\frac{2n}{n-2}}\eta\geq\int_{V_n}1.\eta,$$

on en déduit

$$\lim_{\lambda=\infty}M=+\infty.$$

Mais M est fonction continue de λ et se réduit à a pour $\lambda=0$, donc :

LEMME 1. — *Il existe sur* V_n *des métriques elliptiques dont la valeur moyenne du scalaire de courbure est un nombre arbitraire de* $[a,+\infty[$.

2. Supposons maintenant $n=\dim V_n$ impaire. Il existe sur V_n un champ de vecteurs régulier u^α, qu'on peut toujours supposer unitaire au sens de $h_{\alpha\beta}$.

Nous poserons :

$$H(u^\alpha)=\nabla_\alpha u_\beta\nabla^\alpha u^\beta-\nabla_\alpha u_\beta\nabla^\beta u^\alpha-u^\lambda\nabla_\lambda u_\alpha.u^\sigma\nabla_\sigma u^\alpha.$$

Si $t\in\mathbf{R}$, $t>-1$,

$$h_{\alpha\beta}(t)=h_{\alpha\beta}+tu_\alpha u_\beta$$

définit une métrique elliptique. Soient R (t) le scalaire de courbure de $h_{\alpha\beta}(t)$, ∇_α l'opérateur de dérivation covariante de $h_{\alpha\beta}$; des calculs locaux montrent que

$$(1)\qquad R(t)=R(0)-\frac{t}{t+1}R_{\lambda\mu}(0)\,u^\lambda u^\mu+\frac{t}{t+1}\nabla_\alpha\nabla_\lambda(u^\alpha u^\lambda)-\frac{t^2}{2(t+1)}H(u^\alpha).$$

LEMME 2. — H $(u^\alpha)\geq 0$, *l'égalité n'étant obtenue que si* u^α *est colinéaire à un gradient.*

Preuve. — Posons

$$v^\beta=u^\lambda\nabla_\lambda u^\beta,\qquad F=du-u\wedge v.$$

On a

$$2H(u^\alpha)=F_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta}\geq 0;$$

H $(u^\alpha)=0$ entraîne $F=0$, d'où $du\wedge u=0$. Le lemme résulte alors du théorème de Fröbenius.

LEMME 3. — *Soient* V_n *une variété compacte de dimension impaire supérieure à* 2, $l\in]-\infty,a]$. *Il existe une métrique elliptique sur* V_n *pour laquelle la valeur moyenne du scalaire de courbure est égale à* l.

Preuve. — On peut toujours supposer u^α non colinéaire à un gradient. D'après le lemme 2, H $(u^\alpha)>0$. Prenons la métrique $h_{\alpha\beta}(t)$ associée. On a

$$\eta(t)=\sqrt{1+t}\,\eta(0);$$

avec (1), on en déduit

$$\int_{V_n}R(t)\,\eta(t)=F(t)\int_{V_n}1\,\eta(t),$$

où F (t) est une fonction en t de pôle — 1, donc continue sur $[0, +\infty[$. Si $t = 0$, F (o) $= a$, valeur moyenne de R $=$ R (o). Si $t \to +\infty$,

$$F(t) \sim -\frac{t}{2} \frac{\int_{V_n} H(u^\alpha)\,\eta}{\int_{V_n} 1.\eta} \to -\infty.$$

Ainsi, lorsque t décrit $[0, +\infty[$, F (t) décrit $[a, -\infty[$. En condensant les résultats des lemmes 1 et 3, on a le :

THÉORÈME. — *Soit* V_n *une variété compacte de dimension impaire supérieure à* 2. *Il existe sur* V_n *une métrique elliptique dont la valeur moyenne du scalaire de courbure est un réel arbitraire.*

COROLLAIRE. — *Sous les mêmes hypothèses il existe une métrique elliptique définie sur* V_n *pour laquelle le scalaire de courbure est une constante non positive.*

Preuve. — D'après ce qui précède, il existe une métrique $h_{\alpha\beta}$ pour laquelle $\int_{V_n} R.\eta < 0$. D'après un théorème de Yamabe [2], il existe une métrique $g_{\alpha\beta} = k.h_{\alpha\beta}$ pour laquelle le scalaire de courbure ρ est constant. k satisfait :

$$k\rho = R + (1-n)\left[\Delta_2 \operatorname{Log} k + \left(\frac{n}{4} - \frac{1}{2}\right)\Delta_1 \operatorname{Log} k\right],$$

d'où

$$\rho \int_{V_n} k.\eta = \int_{V_n} R.\eta + (1-n)\left(\frac{n}{4} - \frac{1}{2}\right)\int_{V_n} \Delta_1 \operatorname{Log} k.\eta.$$

Mais $n > 2$, $\int_{V_n} R.\eta < 0$; donc $\rho < 0$.

3. Soit V_3 une variété compacte à trois dimensions. Le problème des conditions initiales [3] consiste à trouver sur V_3 une métrique elliptique $g_{\alpha\beta}$ et un tenseur symétrique $\Omega_{\alpha\beta}$ satisfaisant

$$(2) \qquad \nabla_\alpha(\Omega^\alpha_\beta - g^\alpha_\beta K) = 0, \qquad R + K^2 - \Omega^2 = 0,$$

où ∇_α est l'opérateur de dérivation covariante de $g_{\alpha\beta}$, $K = g^{\alpha\beta}\Omega_{\alpha\beta}$, $\Omega^2 = \Omega_{\alpha\beta}\Omega_{\lambda\mu}g^{\alpha\lambda}g^{\beta\mu}$.

THÉORÈME. — *Toute variété compacte à trois dimensions* V_3 *peut être interprétée comme le support orienté dans l'espace de données de Cauchy relatives aux équations d'Einstein du cas extérieur.*

Preuve. — D'après le corollaire, il existe sur V_3 une métrique elliptique $g_{\alpha\beta}$ telle que R $=$ Cte ≤ 0. On vérifie (2) en prenant

$$\Omega_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}, \qquad \lambda^2 = -\frac{R}{6}.$$

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) A. AVEZ, *Thèse* (à paraître) (chap. I, par. III).

(2) H. YAMABE, *Osaka Math. J.*, 12, 1960, p. 21-37.

(3) A. LICHNEROWICZ. *Journal de Mathématiques pures*, 23, fasc. 1, 1944.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Processus et théorie des distributions.* Note (*) de M. **Xavier Fernique**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Les notations utilisées sont celles de (1).
Un processus aléatoire général étant défini comme une famille $(X_\varphi)_{\varphi\in\mathcal{D}}$ de variables aléatoires usuelles vérifiant certaines conditions de compatibilité (2), peut-il être défini par une mesure de probabilité μ sur un espace probabilisable simple ? (3).

1. Définition et propriétés de tribus boréliennes sur $\mathcal{D}'$. — A tout φ élément de $\mathcal{D}$ et tout s borélien dans R, on associe $[\varphi; s]$ ensemble des éléments p de $\mathcal{D}'$ tels que $p\varphi$ soit élément de s. A toute partie A de $\mathcal{D}$ on associe la tribu borélienne $\mathcal{B}_A$ engendrée par les $[\varphi; s]$ où φ parcourt A, et s l'ensemble des boréliens dans R; $\mathcal{B}_{\mathcal{D}}$ sera notée $\mathcal{B}$.

On a alors les propriétés suivantes : toute partie convexe compacte de $\mathcal{D}'$ est un élément de $\mathcal{B}$; tout point de $\mathcal{D}'$ possède un système fondamental de voisinages fermés éléments de $\mathcal{B}$.

2. Définitions de processus.

Processus faible : C'est une famille de mesures de probabilité (μ_A) sur $(\mathcal{D}', \mathcal{B}_A)$, où A parcourt l'ensemble des parties finies de $\mathcal{D}$, telle que, pour tout couple (A_1, A_2), μ_{A_1} et μ_{A_2} coïncident sur $\mathcal{B}_{A_1}\cap\mathcal{B}_{A_2}$.

Processus fort sur tout $\mathcal{D}_K$: C'est une famille de mesures de probabilité (μ_K) sur $(\mathcal{D}', \mathcal{B}_{\mathcal{D}_K})$, où K parcourt l'ensemble des parties compactes de R, telle que pour tout couple (K_1, K_2), μ_{K_1} et μ_{K_2} coïncident sur $\mathcal{B}_{\mathcal{D}_{K_1}}\cap\mathcal{B}_{\mathcal{D}_{K_2}}$.

Processus fort : C'est une mesure de probabilité μ sur $(\mathcal{D}', \mathcal{B})$.

On a alors les propriétés suivantes : pour qu'un processus soit fort, il faut et il suffit qu'il soit fort sur tout $\mathcal{D}_K$.

Pour qu'un processus faible soit fort, il faut et il suffit que pour tout compact K de R et tout ε positif, il existe une semi-norme N continue sur $\mathcal{D}_K$ telle que, pour toute partie finie A de $\mathcal{D}_K$:

$$\mu_A\{p\in\mathcal{D}' \mid \forall\varphi\in A,\ |p\varphi|\leq N(\varphi)\}\geq 1-\varepsilon \quad (4).$$

3. Fonctionnelle caractéristique d'un processus. — A tout processus, on associe sa fonctionnelle caractéristique $\mathcal{L}$ définie sur $\mathcal{D}$ par

$$\mathcal{L}(\varphi)=\int_{p\in\mathcal{D}'} e^{ip\varphi}\,d\mu_{\{\varphi\}}(p).$$

On a les propriétés suivantes : pour qu'un processus faible soit fort, il faut et il suffit que sa fonctionnelle caractéristique soit continue sur tout $\mathcal{D}_K$.

Toute fonction de type positif sur $\mathcal{D}$, continue sur tout $\mathcal{D}_K$, vérifiant $\mathcal{L}(0)=1$, est la fonctionnelle caractéristique d'un processus fort et d'un seul.

4. Moments d'un processus. — A tout processus, tel que, pour tout φ élément de $\mathcal{D}$, la fonction $p \to |p\varphi|^q$ soit μ_φ intégrable, on peut associer un moment absolu d'ordre q, application de $\mathcal{D}$ dans R, définie par

$$E(|X|^q): \quad \varphi \to \int_{p \in \mathcal{D}'} |p\varphi|^q \, d\mu_{\{\varphi\}}(p).$$

Si q est entier, on peut définir un moment algébrique d'ordre q.

On a alors les propriétés suivantes : les moments d'ordre $q \geq 1$ d'un processus fort sont continus quand ils existent.

Pour qu'un processus faible possédant un moment absolu d'ordre q ($q \geq 1$) soit un processus fort, il faut et il suffit que ce moment absolu soit continu dans $\mathcal{D}$.

5. Processus tempéré. — L'ensemble des distributions tempérées $\mathcal{S}'$ est borélien; un processus fort sera dit tempéré s'il est porté par $\mathcal{S}'$.

On a alors les propriétés suivantes :

Pour qu'un processus soit tempéré, il faut et il suffit que sa fonctionnelle caractéristique soit continue pour la topologie induite par $\mathcal{S}$ sur $\mathcal{D}$.

Pour qu'un processus possédant un moment d'ordre 2 soit tempéré, il suffit que ce moment soit continu pour la topologie induite par $\mathcal{S}$ sur $\mathcal{D}$.

Tout processus tempéré possède un processus transformé de Fourier, c'est un processus fort (complexe) tempéré.

Remarque. — On peut faire des études semblables pour les processus forts portés par d'autres parties de $\mathcal{D}'$.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) Schwartz, *Théorie des distributions.*
(2) Gelfand, *Dokl. Akad. Nauk. U. S. S. R.*, 100, n° 5, 1955.
(3) Minlos, *Séminaire Théorie des probabilités*, Moscou, 12-57.
(4) Prokhorov, *Théorie des probabilités et applications*, 1956, p. 157-214.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur une méthode de tracé de profils supercavitants en présence de la surface libre.* Note (*) de MM. **Thoai-Sum Luu** et **Daniel Fruman**, présentée par M. Henri Villat.

J. Auslaender a exposé récemment [1] une méthode permettant, par l'emploi d'une machine numérique, le tracé de profils supercavitants immergés dans un fluide présentant une surface libre, dans le cas général où la loi de charge locale est arbitrairement imposée. Nous proposons ici une solution du même problème à partir des développements trigonométriques de Tulin-Burkart [2] et une méthode de calcul rhéoélectrique qui généralise celle de [3] et qui conduit plus rapidement aux résultats cherchés.

Supposons un profil immergé dans un fluide parfait en mouvement irrotationnel et permanent, de vitesse horizontale V_0 assez élevée pour qu'il soit permis de négliger les forces de pesanteur devant celles d'inertie et de supposer le profil prolongé par une poche infinie de cavitation à la pression atmosphérique p_0. Ce schéma d'écoulement hors gravité oblige à prendre comme paramètre de position du profil, ainsi que l'a fait Green [4], l'épaisseur δ du jet et non la profondeur d'immersion; la surface libre comporte en effet à l'infini des branches paraboliques analogues à celles des lignes de courant de la théorie des profils, et ne peut constituer une référence de niveau; on admet cependant, ce que confirment les résultats expérimentaux, que les écoulements ainsi calculés présentent avec le mouvement réel, au voisinage du profil, une conformité suffisante pour représenter raisonnablement la réalité physique. Dans le cadre de la théorie linéarisée, le potentiel complexe de perturbation $f(z) = \varphi + i\psi$ qui caractérise l'écoulement est régi par les conditions aux limites suivantes : sur $A_\kappa B_\kappa$, OB'_κ et FC_κ, projections respectives sur la direction V_0 des lignes de courant (surface libre et limites de la poche de cavitation) où la pression est égale à p_0, φ prend des valeurs constantes choisies comme il est indiqué sur la figure 1 de manière à faire apparaître la circulation Γ autour du profil et l'angle de déviation $\Theta \sim \varphi_0/V_0\,\delta$ du jet OB'_κ. La réalisation d'une répartition de charge locale donnée impose la loi de distribution de φ sur la trace OF de l'intrados du profil, où l'on peut écrire $\varphi = \Gamma g(x/s)$, g étant une fonction arbitraire de l'abscisse réduite x/s, choisie de manière que la charge locale soit positive sur le profil, et que la condition de Joukowsky soit satisfaite au bord de fuite F, soit $g(1) = g'(1) = 0$; au bord d'attaque $(x = 0)$, on a $g = 1 - O(x^n)$, avec $n > 1$ pour un profil adapté, $n = 1$ lorsque la charge est finie, $n = 3/4$ si l'on tolère une charge locale infinie [2]. On a indiqué également sur la figure 1 les conditions aux limites à retenir lorsqu'on s'intéresse à la fonction de courant de perturbation ψ.

Les transformations conformes successives

$$z = \frac{\delta}{\pi}(\zeta - \log\zeta - 1), \tag{1}$$

$$\zeta - \frac{1+\zeta_F}{2} = \frac{\zeta_F - 1}{\Delta}\left(\lambda + \frac{1}{\lambda}\right). \tag{2}$$

font passer du plan (z) au plan (λ), ζ_F représentant l'affixe du point F dans le plan intermédiaire. Le prolongement de la fonction f dans le plan entier (λ) par une symétrie impaire par rapport à la frontière du demi-plan ramène le problème à une forme classique dont la solution est

$$f(\lambda) = i\frac{\varphi_0}{\pi}\log\frac{(\lambda-\lambda_B)\left(\lambda-\frac{1}{\lambda_B}\right)}{\lambda} + i\frac{\Gamma}{\pi}\left[\log\lambda + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Lambda_n}{\lambda^n}\right], \tag{3}$$

$$\Lambda_n = \int_{-\pi}^{0}\left[g(\theta) + \frac{\theta}{\pi}\right]\sin n\theta\, d\theta. \tag{4}$$

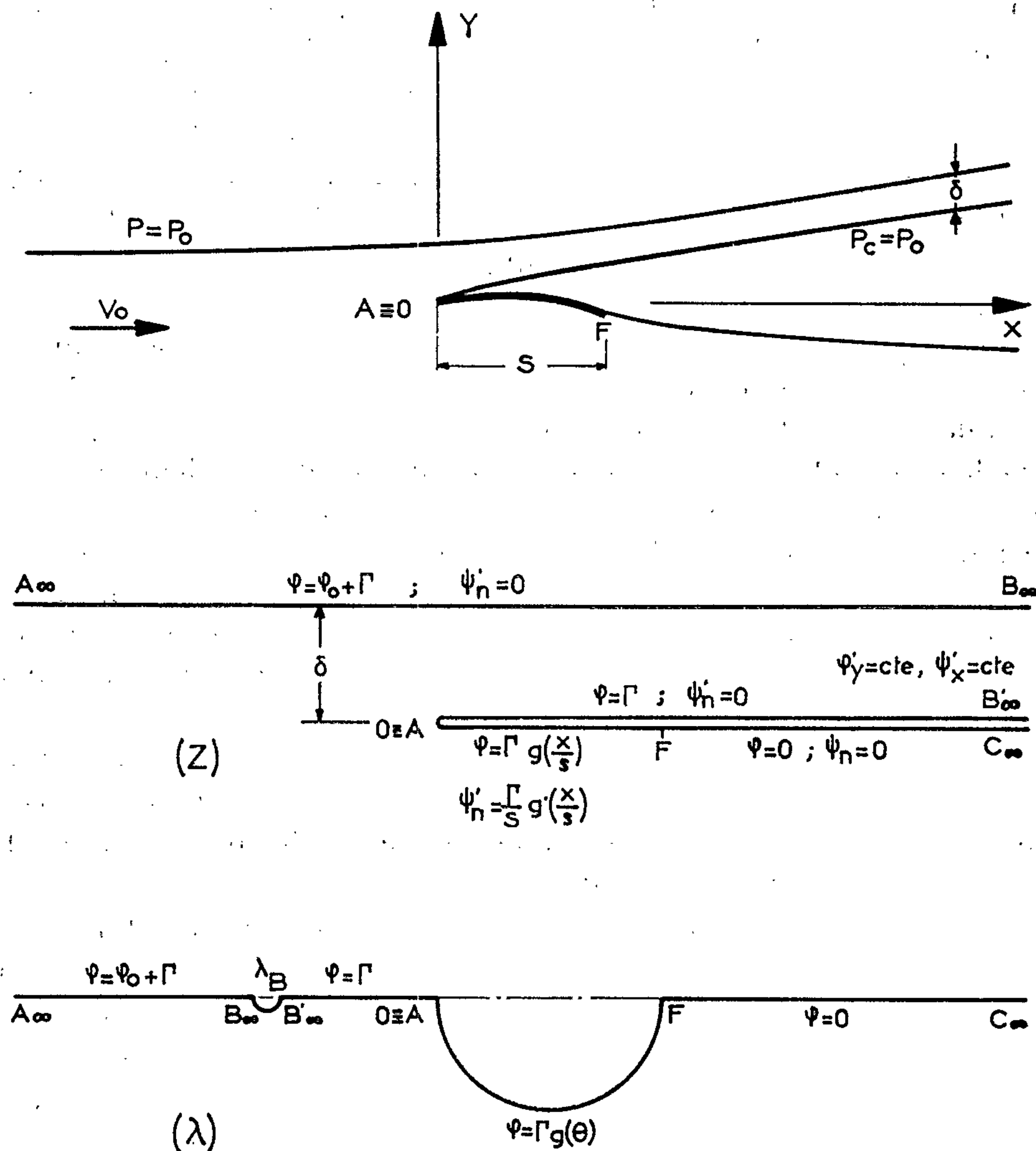


Fig. 1.

Le coefficient de résistance, obtenu par intégration des effets horizontaux le long du profil, est égal à

$$(5)\qquad C_x = \frac{(\varphi'_y)^2\,\delta}{V_0^2 s} = \frac{(\psi'_x)^2\,\delta}{V_0^2 s} = \Theta^2\frac{\delta}{s} = \frac{\varphi_0^2}{V_0^2\,\delta s}.$$

L'ordonnée η de l'intrados du profil est égale, d'après la condition de glissement du fluide à

$$(6)\qquad \frac{\eta}{s\sqrt{C_x}} = -\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\delta}{s}}\left[\log 2\left(\frac{\zeta_F+1}{\zeta_F-1}+\cos\theta\right)+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{s}{\delta}}\,\frac{C_z}{\sqrt{C_x}}\sum_{n=1}^{\infty}A_n\cos n\theta\right],$$

où $C_z = 2\Gamma/V_0 s$ est le coefficient de portance. Les ordonnées des lignes de courant OC_∞, OB'_∞ et de la surface libre $A_\infty B_\infty$ s'obtiennent de manière analogue, ce qui permet de tracer le profil supercavitant envisagé ainsi que la surface libre.

Dans l'expression (6) le premier terme ne dépend pas de la distribution de charge choisie mais seulement de l'épaisseur réduite δ/s proportionnelle au coefficient de résistance et représente donc un profil cavitant purement résistant. Par contre, le second terme ne dépend plus du rapport δ/s mais de la distribution de charge choisie et du rapport de finesse $C_z/\sqrt{C_x}$ qu'on veut imposer. La méthode de résolution par analogie rhéoélectrique consiste à déterminer la fonction ψ au moyen de ses deux composantes ψ_1 et ψ_2 correspondant respectivement à ces deux effets; pour ψ_1 et ψ_2, les conditions aux limites sont simples et commodes à réaliser dans une cuve représentant le plan Z. La connaissance de ψ conduit immédiatement à la forme du profil.

Afin de nous rendre compte de la précision qu'on pouvait attendre de la méthode de calcul analogique nous avons effectué deux calculs numériques pour des épaisseurs réduites δ/s égales à 0,256 9 et 0,541 4 et pour une distribution de charge locale de la forme $2\pi\varphi = \Gamma(-2\theta + \sin 2\theta)$. Les résultats obtenus par voie analogique ne présentent pas d'erreurs notables par rapport à la solution numérique, sauf dans le cas où la charge locale est infinie au B. A.; encore cette erreur est-elle très limitée et disparaît dans le cas des profils adaptés.

Une étude systématique entreprise pour quatre lois de distribution de charge locale [1] et différents rapports δ/s nous conduisent à définir comme loi de charge optimale celle qui donne un profil de finesse maximale en respectant les conditions suivantes :

a. La valeur limite du paramètre $C_z/\sqrt{C_x}$, dans la combinaison des fonctions ψ_1 et ψ_2 est celle qui permet d'obtenir un profil présentant un bord d'attaque pointu, à condition, toutefois, que les lignes de courant représentant l'intrados du profil et l'extrados de la poche ne se croisent pas.

b. L'incidence du profil doit rester toujours positive; de deux profils ayant même finesse on choisit celui dont l'incidence est la plus grande, de façon à limiter les risques de décollement à l'intrados.

c. L'épaisseur du profil, différence des cotes entre intrados du profil et extrados de la poche, doit augmenter d'une façon continue.

Dans ces conditions, pour des épaisseurs réduites comprises entre 0 et 1, la meilleure répartition de pression parmi les quatre envisagées est celle de Tulin-Burkart ([2]) ou bien une loi de pression constante. Ces conclusions rejoignent, par une voie toute différente, celles de J. Auslaender.

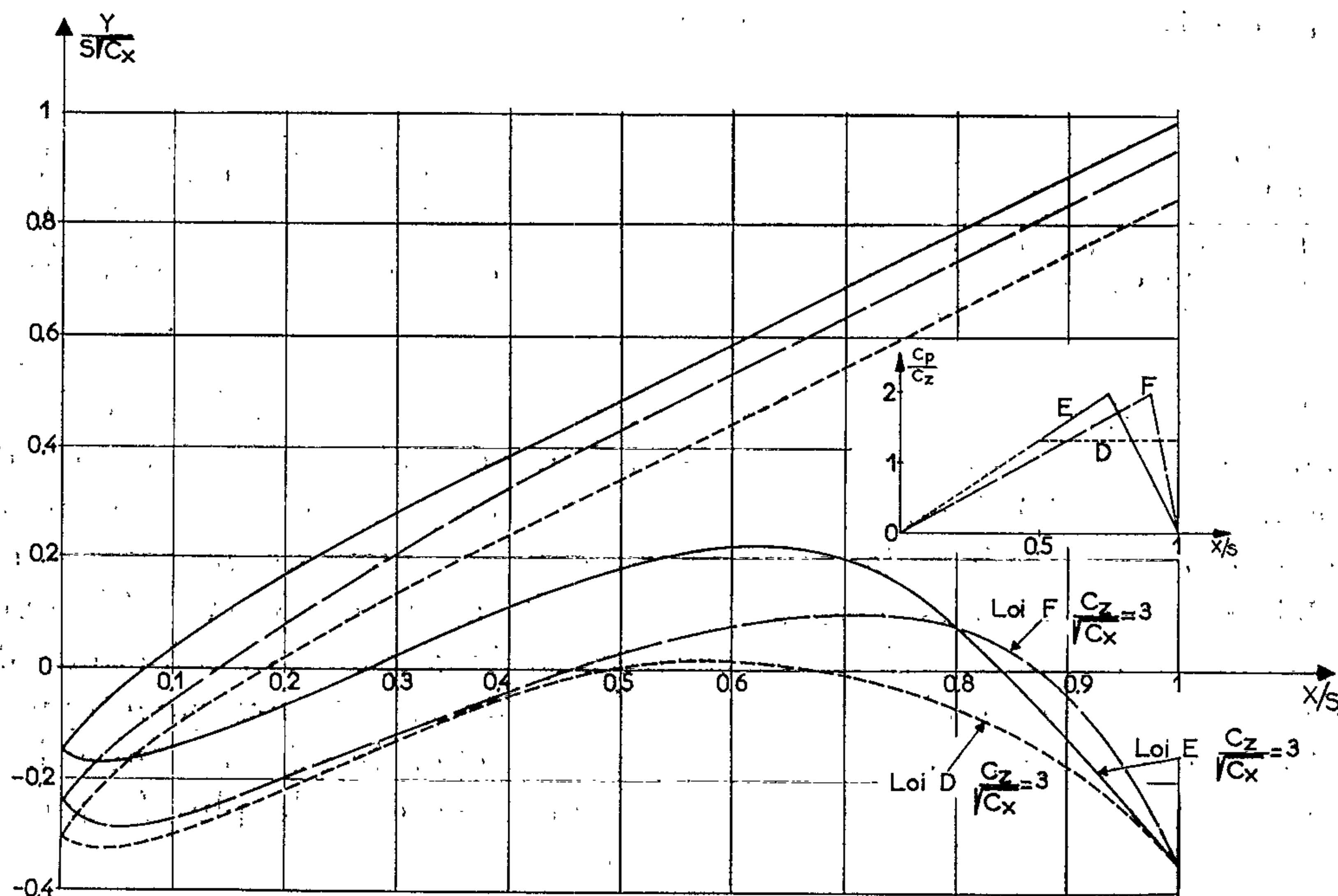


Fig. 2.

Comme application de la méthode, nous avons envisagé de définir pour une épaisseur réduite unité une loi de charge conduisant à une finesse supérieure à celle de la loi de Tulin-Burkart. Pour les trois lois choisies, la figure 2 montre les profils obtenus qui remplissent tous les trois les conditions *a* et *c*. D'après la condition *b* notre choix se porte sur la distribution de charge E.

Nous pouvons en conclure que la méthode de calcul analogique s'avère comme un moyen extraordinairement rapide de calcul des profils supercavitants à nombre de cavitation nul pour des lois de distribution de charge locale qui rendent la méthode purement numérique difficilement exploitable.

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) J. Auslaender, *Journal of Ship Research*, 6, n° 2, octobre 1962, p. 8-23.

([2]) M. P. Tulin et M. P. Burkart, Rept C-638, *David W. Taylor Model Basin*, Navy Dept., February 1955.

([3]) Luu Thoai-Sum, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 389, Paris, 1962.

([4]) E. Johnson Virgil Jr, *Second Symposium Naval Hydrodynamics*, Naval Dept., 1958, p. 317-365.

(*Centre de Calcul Analogique du Centre National de la Recherche Scientifique, avenue de la Division-Leclerc, Chatillon-sous-Bagneux, Seine.*)

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Étude de la signification du terme* K *à l'occasion d'une détermination de la vitesse du Soleil par rapport aux étoiles du plan galactique plus proches que* 500 parsecs. Note (*) de M. **Jacques Boulon**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

L'utilisation du terme K introduit des conditions incompatibles en général avec celles résultant de la définition du mouvement du Soleil. Dans le cas où il y a expansion, il peut en résulter des erreurs dont l'importance dépend de la répartition sur le ciel des champs stellaires utilisés. Le terme K n'est qu'exceptionnellement égal à la somme de l'expansion et d'une erreur systématique éventuelle sur les vitesses radiales.

A partir des vitesses radiales stellaires mesurées au prisme objectif Fehrenbach dans dix champs très voisins du plan galactique et de longitudes l^{II} échelonnées entre 55 et 192°, nous nous sommes proposé de déterminer la composante dans ce plan de la vitesse du Soleil par rapport aux étoiles distantes de moins de 500 pc. L'échantillon utilisé comporte 415 étoiles séparées en deux groupes : 235 étoiles de type B et A, 180 étoiles F, G, K. L'effet de la rotation galactique a été corrigé en prenant A = 17,5 km/s/kpc. Un effet de sélection intervient dans la répartition de leurs magnitudes absolues dont la plus fréquente est + 1. Les résultats sont les suivants :

1° Sans terme K :

Étoiles B, A.	Étoiles F, G, K.
$x_0 = +11,9 \pm 3,0$ km/s	$x_0 = +11,3 \pm 2,1$ km/s
$y_0 = +16,1 \pm 2,5$ km/s	$y_0 = +15,4 \pm 1,8$ km/s
$l_0^{II} = 53°,5$	$l_0^{II} = 53°,7$
$v_0 \cos b^{II} = 20,0$ km/s	$v_0 \cos b^{II} = 19,1$ km/s

2° Avec terme K :

Étoiles B, A.	Étoiles F, G, K.
$x_0 = +7,6$ km/s	$x_0 = +7,5$ km/s
K = + 7,1 km/s	K = + 6,4 km/s
$y_0 = +23,3$ km/s	$y_0 = +21,9$ km/s

Les résultats obtenus pour chacun des deux groupes spectraux sont en très bon accord. Les premiers, calculés sans terme K, sont voisins des valeurs actuellement admises. Par contre, avec le terme K, ils sont nettement aberrants et le terme K lui-même prend une valeur manifestement dépourvue de sens physique. Nous allons montrer que, dans ce problème de la détermination du mouvement du Soleil, le terme K n'a pas en général la signification physique qu'on est convenu de lui attribuer.

$\vec{V}_i$ étant la vitesse par rapport au Soleil S d'une étoile E_i appartenant à un groupe de N membres, la vitesse du Soleil $\vec{V}_\odot$ par rapport au groupe est définie par

(1) $$\Sigma \Delta\vec{V}_i = 0, \quad \text{avec} \quad \Delta\vec{V}_i = \vec{V}_\odot + \vec{V}_i.$$

En ce qui concerne les vitesses radiales, cette équation se traduit par

(2) $$N^{-1} \Sigma R_i \vec{i}_i = \vec{\alpha},$$

où $\vec{i}_i$ est le vecteur unitaire de $\overrightarrow{SE_i}$, R_i la vitesse radiale résiduelle, projection sur $\vec{i}_i$ de $\Delta\vec{V}_i$, et $\vec{\alpha}$ un vecteur tendant vers zéro avec N^{-1}. Pratiquement, pour N assez grand, on pourra considérer que la solution de (2) est confondue avec celle de

(3) $$\Sigma R_i \vec{i}_i = 0.$$

Cette condition est équivalente à ΣR_i^2 minimale. Si le système est en expansion, on peut poser

$$R_i = E + P_i, \quad \text{avec} \quad \Sigma P_i = 0,$$

la condition définissant $\vec{V}_\odot$ s'écrit alors

(4) $$\Sigma (E + P_i)\, \vec{i}_i = 0, \quad \text{avec} \quad \Sigma P_i = 0.$$

Négligeant ici l'erreur aléatoire ε_i sur les vitesses mesurées, nous désignerons celles-ci par

$$v_i = v_{ri} + k,$$

où v_{ri} sont les vitesses radiales réelles et k une erreur systématique. Soient a_i, b_i, c_i et x_0, y_0, z_0, les composantes de $\vec{i}_i$ et de $\vec{V}_\odot$ sur les axes usuels. On a

(5) $$a_i x_0 + b_i y_0 + c_i z_0 + v_i - k = R_i = E + P_i.$$

Poser $K = k + E$ et chercher à déterminer les composantes de $\vec{V}_\odot$ par la méthode des moindres carrés revient à poser les conditions

(6) $$\Sigma P_i \vec{i}_i = 0 \quad \text{et} \quad \Sigma P_i = 0.$$

La première est incompatible avec la condition nécessaire de (4)

$$\Sigma (E + P_i)\, \vec{i}_i = 0,$$

sauf dans deux cas :

1° $E = N^{-1} \Sigma R_i = 0 \Rightarrow \Sigma R_i = 0$;

2° $E\, \Sigma \vec{i}_i = 0 \quad \Rightarrow \Sigma \vec{i}_i = 0$.

La solution x'_0, y'_0, z'_0 obtenue en utilisant K sera d'autant plus éloignée de x_0, y_0, z_0 que E et $\Sigma \vec{i}_i$ seront grands. Notons que l'erreur dépend en particulier de la répartition des champs utilisés. Nous préciserons ces résultats en étudiant la correspondance entre les solutions par la méthode des moindres carrés des équations

$$[1]\quad a_i x + b_i y + c_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, N) \quad (\text{solution } x_1, y_1),$$
$$[2]\quad a_i x + b_i y - z + c_i = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, N) \quad (\quad » \quad x_2, y_2).$$

Pour simplifier l'écriture, nous nous sommes placé dans le cas d'une distribution dans le plan; les résultats s'étendent aisément au cas général,

$$(7)\qquad [1] \Rightarrow a_i x_1 + b_i y_1 + c_i = r_i, \quad \text{avec} \quad \Sigma a_i r_i = \Sigma b_i r_i = 0,$$
$$(8)\qquad [2] \Rightarrow a_i x_2 + b_i y_2 - Z + c_i = \rho_i, \quad \text{avec} \quad \Sigma a_i \rho_i = \Sigma b_i \rho_i = \Sigma \rho_i = 0$$

On pose $x_2 - x_1 = X$ et $y_2 - y_1 = Y$; on a donc

$$(9)\qquad a_i X + b_i Y - Z + r_i = \rho_i$$

et, par suite, compte tenu de (7) et (8),

$$(10)\qquad \begin{cases} X \Sigma a_i^2 + Y \Sigma a_i b_i - Z \Sigma a_i = 0, \\ X \Sigma a_i b_i + Y \Sigma b_i^2 - Z \Sigma b_i = 0, \\ -X \Sigma a_i - Y \Sigma b_i + NZ = \Sigma r_i, \end{cases}$$

d'où

$$(11)\qquad X = \alpha Z, \quad Y = \beta Z, \qquad \text{avec} \quad Z = \gamma N^{-1} \Sigma r_i,$$

où

$$\gamma^{-1} = 1 - (\alpha \Sigma a_i + \beta \Sigma b_i) N^{-1}$$

(α, β et γ dépendant seulement des a_i, b_i). D'autre part, d'après (9) et (11),

$$(12)\qquad \Sigma \rho_i^2 = \alpha Z \Sigma a_i r_i + \beta Z \Sigma b_i r_i - Z \Sigma r_i + \Sigma r_i^2 = -\gamma N^{-1} (\Sigma r_i)^2 + \Sigma r_i^2.$$

Introduisant la moyenne m et la variance σ^2 des r_i ainsi que σ'^2 variance des ρ_i, (12) s'écrit

$$(13)\qquad \sigma'^2 = \sigma^2 - (\gamma - 1) m^2.$$

Nous montrons alors qu'étant donnés les a_i, b_i et x_1, y_1, il existe une distribution de c_i, donc de $r_i = \mathcal{R}_i$, tels que les ρ_i soient tous nuls pour Z = K donné. De (9) et (11), il résulte qu'on a nécessairement

$$\mathcal{R}_i = (1 - \alpha a_i - \beta b_i) K.$$

Ces quantités vérifient bien les conditions $\Sigma a_i \mathcal{R}_i = 0$ et $\Sigma b_i \mathcal{R}_i = 0$, puisque α K et β K sont solutions des deux premières équations de (10) pour Z = K. Ce sont donc bien des r_i et, puisque les ρ_i auxquels ils conduisent sont nuls, (13) s'écrira

$$\sigma^2 = (\gamma - 1) m^2 = (\gamma - 1) K^2 \gamma^{-2} \quad [\text{d'après } (11)].$$

Donc $\gamma \geqq 1$ quels que soient les $a_i\, b_i \Rightarrow \gamma = 1 + \mu^2$.

On a alors

$$Z = (1 + \mu^2)\, N^{-1} \Sigma r_i \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\sigma'}{\sigma}\right)^2 = 1 - \mu^2 \left(\frac{m}{\sigma}\right)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\sigma'}{\sigma} \leqq 1$$

quels que soient les c_i. C'est pourquoi, si l'on juge de la précision d'après la dispersion des résidus, le système [2] semble toujours donner de meilleurs résultats. Mais c'est là un critère illusoire comme nous allons le voir. Revenons à notre problème en posant $c_i = v_i$. On a

$$a_i x_1 + b_i y_1 + v_i = r_i \qquad \text{et} \qquad a_i x_2 + b_i y_2 - K + v_i = \rho_i$$

et, d'autre part,

$$a_i x_0 + b_i y_0 + v_i - k = R_i.$$

On en déduit facilement, compte tenu de (11),

$$x_1 - x_0 = -\alpha k, \qquad x_2 - x_0 = \alpha \left[-k + (1 + \mu^2) \frac{\Sigma r_i}{N} \right] = \alpha (1 + \mu^2)\, E;$$

$$y_1 - y_0 = -\beta k, \qquad y_2 - y_0 = \beta \left[-k + (1 + \mu^2) \frac{\Sigma r_i}{N} \right] = \beta (1 + \mu^2)\, E;$$

$$K = (1 + \mu^2) \frac{\Sigma r_i}{N} = k + (1 + \mu^2)\, E.$$

Ainsi la valeur trouvée pour K n'est pas égale à $k + E$. Lorsque E n'est pas nul et $1 + \mu^2$ grand, la solution x_2, y_2 obtenue avec le terme K peut s'écarter beaucoup plus de x_0, y_0 que la solution x_1, y_1. Le choix entre les deux solutions dépendra des valeurs de $1 + \mu^2$ et $N^{-1} \Sigma r_i$, et de l'estimation raisonnable qu'on pourra faire sur la limite supérieure de $|k|$. Alors que pour une répartition symétrique $\left(\text{ou assurant } \Sigma \vec{i}_i = 0\right)$ on aurait $1 + \mu^2 = 1$, notre distribution de champs conduit à $1 + \mu^2 = 12,3$. On a, d'autre part, en moyenne pour les deux groupes spectraux $N^{-1} \Sigma r_i = + 0,55$ km/s, d'où $K = 12,3 \times 0,55 = 6,8$. Les vitesses radiales que nous avons utilisées ont été étalonnées pour chaque champ et il est assuré que $|k|$ est nettement inférieur à la valeur trouvée pour K ; c'est pourquoi ici les solutions

$$x_1 = x_0 - \alpha k \qquad \text{et} \qquad y_1 = y_0 - \beta k$$

sont plus correctes que les solutions

$$x_2 = x_0 + \alpha (K - k), \qquad y_2 = y_0 + \beta (K - k),$$

où rappelons-le, $K = k + 12,3\, E$ (et non pas $k + E$), avec

$$E = \frac{\Sigma r_i}{N} - \frac{k}{1 + \mu^2}.$$

(*) Séance du 5 juin 1963.

(Observatoire de Marseille et Observatoire de Haute-Provence.)

ASTROPHYSIQUE. — *Spectre de la supernova 1962 dans N. G. C. 1073.* Note (*) de M[lle] CLAUDE ROUSSEAU, MM. LOUIS PRÉVOT et CLAUDE BARDIN, présentée par M. Jean Dufay.

Le spectre est constitué par de larges bandes brillantes et correspond au spectre d'une supernova de type I, mais d'un genre particulier (le minimum vers 6150 Å est absent).

Une supernova à été découverte par Rosino (1) le 23 novembre 1962 dans la galaxie N. G. C. 1073 [type SBc d'après la classification de Hubble, magnitude photographique globale 12,0 et diamètre apparent 4′ × 4′ (2), vitesse de récession + 1895 km/s d'après le catalogue de Humason, Mayall, Sandage (3)] (toutes les longueurs d'onde relatives à la supernova sont corrigées de cette vitesse de récession).

La supernova est située à 1′ au Nord du noyau de la galaxie dans (ou à proximité) d'un nuage faisant partie d'un bras secondaire qui se détache du bras nord de la galaxie (cliché obtenu par M. Sagazan au télescope Schmidt de l'Observatoire de Haute Provence, fin novembre 1962).

Dans le système U. B. V., la magnitude photoélectrique V mesurée le 4 décembre 1962 par J. Rousseau au télescope de 60 cm de l'Observatoire de Haute Provence est 13,0. Cette valeur serait voisine de la valeur au maximum d'éclat de la supernova, qui aurait eu lieu le 6 décembre d'après Rosino (1). Si l'on prend comme module de distance de la galaxie 31,4 (correspondant à la distance indicative de 19 Mpc/s), la magnitude absolue serait de — 18,4, valeur en bon accord avec les magnitudes absolues des supernovæ de type I.

Quelques spectres de la supernova ont été obtenus à l'Observatoire de Haute Provence :

— de 3 600 à 5 000 Å avec la chambre I (39 Å/mm) du spectrographe à réseau au foyer Coudé du télescope de 193 cm, les 3 et 6 décembre 1962;

— de 3 700 à 6 500 Å avec le spectrographe D (260 Å/mm) au foyer Cassegrain du télescope de 193 cm les 30 novembre et 1er décembre 1962, le 1er janvier 1963.

Les spectres sont constitués par de larges bandes brillantes séparées par des minimums plus ou moins accentués.

Les enregistrements microphotométriques des spectres à grande dispersion (39 Å/mm) montrent l'identité de l'allure générale des deux spectres pris, l'un quelques jours avant le maximum d'éclat, l'autre au maximum :

— même intensité relative, même position et même largeur des bandes;

— similitude des particularités (maximums et minimums)

Bande ultraviolette faible : maximum vers 3 800 Å.

Bande ultraviolette forte : 3 830-4 120 Å; maximum : 3 995 Å.

Bande violette : 4 120-4420; maximums : 4 220 et 4 330; minimums : 4 120, 4 265 et 4 420.

Bande bleue forte : 4 420-4 700 Å (limite utilisable des spectres); maximum vers 4 600 Å.

Comme les précédents, les spectres obtenus au spectrographe D (faible dispersion) sont semblables entre eux, toutefois celui du 1er janvier très sous-exposé n'est pas utilisable.

Bande ultraviolette faible : . . . .-3 775 Å; maximum : 3 685 Å.

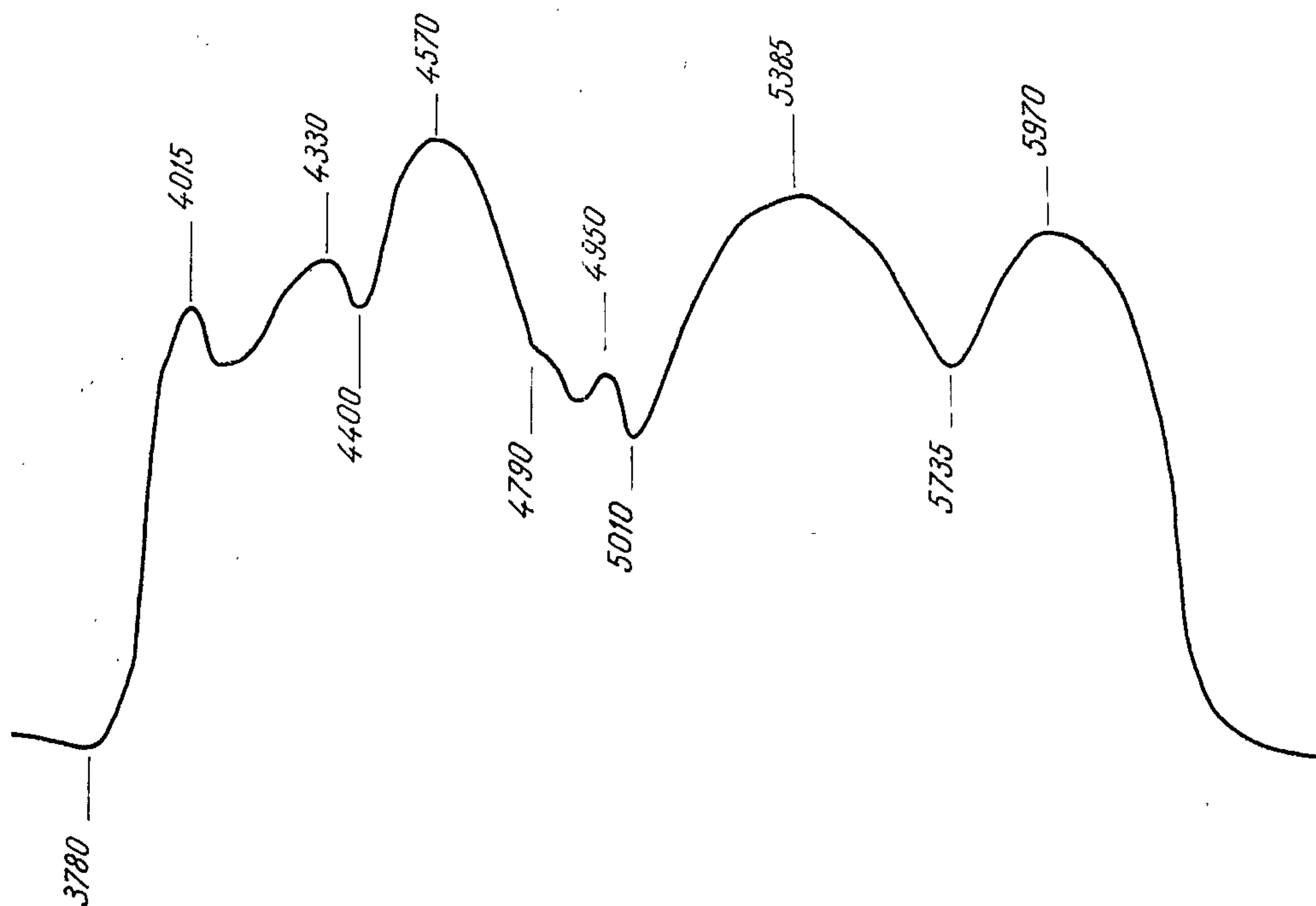


Fig. 1. — Spectrographe à réseau (260 Å/mm). Film 103 *a* D, 1er décembre 1962.

Bande ultraviolette forte : 3 775-4 090 Å; maximum : 4 015 Å.

Bande violette forte : 4 090-4 400 Å; maximums : 4 230 et 4 310; minimums : 4 090, 4 270 et 4 400 Å.

Bande bleue forte : 4 400-4 790 Å; maximum : 4 570.

Bande bleue verte étroite : 4 790-5 010; maximums : 4 820 et 4 950; minimums : 4 790, 4 870 et 5 010 Å.

Bande forte (verte) : 5 010-5 740 Å; maximum : 5 385 Å.

Bande jaune rouge forte : 5 740-6 4.. Å; maximum : 5 970 Å.

On peut remarquer que la position des bandes, celles des maximums et des minimums changent un peu avec le spectrographe utilisé : la dispersion est très différente, les émulsions ne sont pas identiques.

Le spectre de la supernova 1073 est celui d'une supernova de type I. Mais il n'y a aucun minimum vers 6 150 Å comme c'est le cas pour les supernovæ de 1937 dans I. C. 4182 ou de 1960 dans N. G. C. 4496 : voir,

par exemple, les enregistrements microphotométriques de Minkowski (5) pour I. C. 4182, quelques jours après le maximum d'éclat de la supernova et ceux de M. Bloch, D. Chalonge et J. Dufay pour N. G. C. 4496 (6).

Un examen attentif des spectres montre, outre l'existence des bandes larges brillantes, quelques structures plus fines, dans ces bandes mêmes, ressemblant à des émissions étroites.

Voici, spectre par spectre, les longueurs d'onde de ces détails :

Spectre du 3 décembre : 4 020 Å;

Spectre du 30 novembre : 4 020 et 4 040 Å;

Spectre du 1er décembre : trois émissions vers 5 000 Å, la plus nette à 4 955 Å; deux émissions vers la raie 5 577 Å [OI] du ciel nocturne (5 575

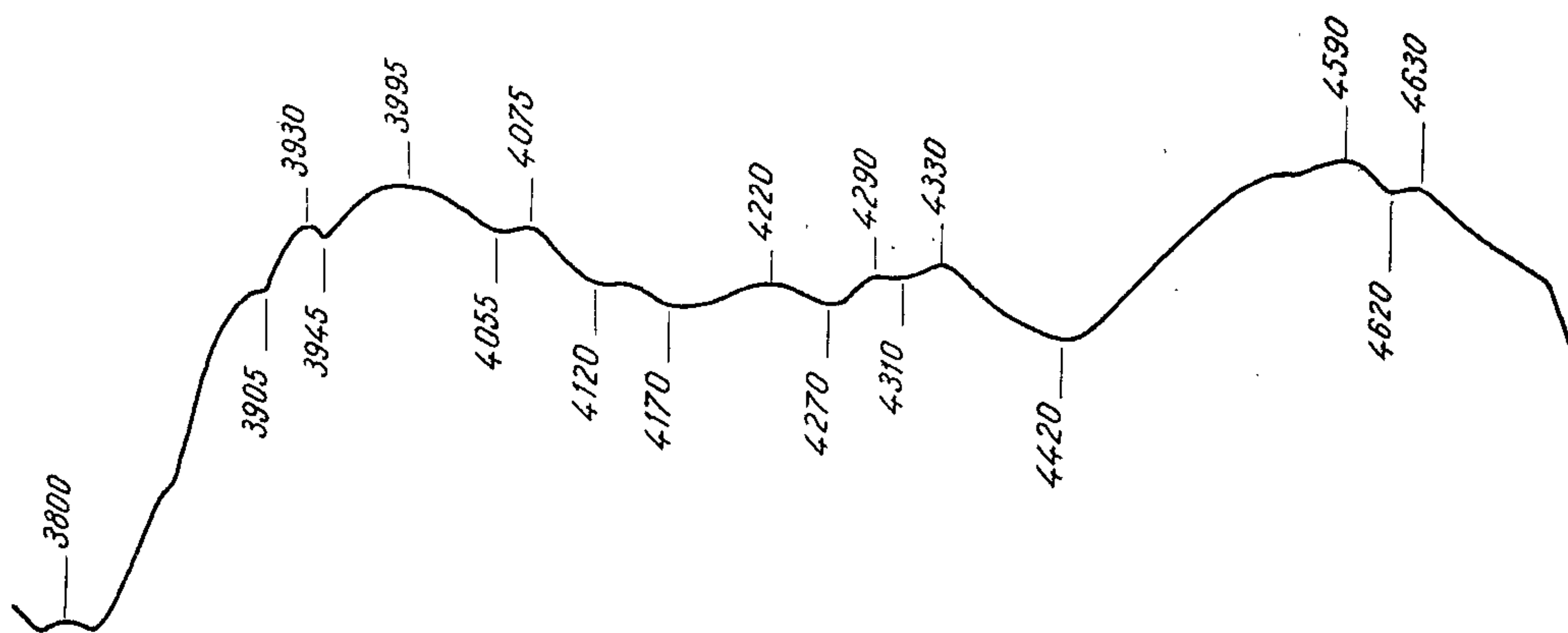


Fig. 2. — Spectrographe à réseau (39 Å/mm).
Film II *a*O chauffé, 6 décembre 1962.

et 5 605 Å); plusieurs émissions et absorptions fines dans la bande jaune rouge, les émissions les plus importantes étant à 6 120, 6 150 et 6 205 Å.

Spectre du 1er janvier : plusieurs émissions vers 5 500 Å; plusieurs émissions dans la bande jaune rouge (la plus forte à 6 095 Å).

Aucune identification n'a pu être faite. Mais Zwicky (7) suggère que ces détails de structure dans les bandes larges seraient dues à des ondes de choc locales et des explosions en certains points des nuages de gaz éjectés de la supernova. Ces détails peuvent durer quelques heures et il serait intéressant de pouvoir comparer entre eux des spectres obtenus dans d'autres observatoires, à des époques voisines.

(*) Séance du 10 juin 1963.
(1) *Circulaire de l'U. A. I.*, n° 1809.
(2) *Catalogue Shapley-Ames* (*Annales d'Harvard College Observatory*, 88, 1932, p. 2).
(3) HUMASON, MAYALL et SANDAGE, *Astron. J.*, 61, 1956, p. 97.
(4) Note p. 52, *Cœlum*, 31, mars-avril 1953.
(5) R. MINKOWSKI, *Astrophys. J.*, 89, 1939, p. 156.
(6) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3952.
(7) ZWICKY, *I. A. U. Symposium*, n° 15, Problems of extragalactic research, p. 347, Mc Vittie édit., Mc Millan Company, New-York.

(Observatoires de Haute Provence, de Lyon et de Marseille.)

RELATIVITÉ. — *Étude géométrique des discontinuités en Relativité générale. Application au schéma fluide parfait.* Note (*) de M. **Jean Parizet**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Lemme d'Hadamard et discontinuités du tenseur d'Einstein. Choix de l'immersion pour une surface de genre temps en Relativité générale. Étude des discontinuités d'ordre o dans le cas du schéma fluide parfait.

1. (S) étant une hypersurface plongée dans une variété A_n à connexion linéaire symétrique à la traversée de laquelle la grandeur tensorielle ψ subit une discontinuité, le lemme d'Hadamard [1] permet, par dérivation le long d'une courbe de (S) paramétrée selon $\xi^\lambda(l)$, d'écrire entre les discontinuités de ψ et de ses dérivées covariantes premières la relation

$$(1)\qquad \frac{\nabla[\psi]}{dl} = [\nabla_\lambda \psi]\frac{d\xi^\lambda}{dl}.$$

$f(\xi^\lambda) = 0$ étant l'équation de (S), t_λ le vecteur $\partial_\lambda f$, on peut immerger (S) dans A_n à l'aide du vecteur pseudo-normal n^λ tel que $n^\lambda t_\lambda = 1$, selon la méthode et la terminologie de Schouten [2]. B^λ_μ permettant de définir les projections sur l'espace tangent à (S), la relation (1) conduit, en considérant les $(n-1)$ courbes coordonnées de (S), à la relation

$$(2)\qquad [\nabla_\mu \psi] = \Phi t_\mu + B^\lambda_\mu \nabla_\lambda[\psi], \qquad \text{avec} \quad \Phi = n^\lambda[\nabla_\lambda \psi],$$

forme tensorielle des conditions de compatibilité du premier ordre d'Hadamard. En utilisant l'opérateur D de Van der Waerden et Bortolotti, on obtient les conditions de compatibilité du second ordre. Dans le cas particulier où ψ est un vecteur $v^\varkappa$ continu ainsi que ses dérivées covariantes premières, $[R_{\rho\mu.}{}^\varkappa{}_\sigma]$ désignant les discontinuités du tenseur de courbure, les discontinuités des dérivées covariantes secondes de $v^\varkappa$ sont de la forme

$$(3)\qquad [\nabla_{\lambda\mu} v^\varkappa] = w^\varkappa t_\lambda t_\mu + n^\rho t_\lambda [R_{\rho\mu.}{}^\varkappa{}_\sigma] v^\sigma, \qquad \text{avec} \quad w^\varkappa = n^\rho n^\sigma [\nabla_{\rho\sigma} v^\varkappa].$$

Si ψ est un scalaire continu ainsi que ses dérivées premières

$$[\nabla_{\lambda\mu}\psi] = \theta t_\lambda t_\mu, \qquad \text{avec} \quad \theta = n^\rho n^\sigma [\nabla_{\lambda\mu}\psi].$$

Supposons maintenant que (S) soit plongée dans une variété de Riemann et qu'à la traversée de (S) les vecteurs du repère naturel soient continus ainsi que leurs dérivées covariantes premières, c'est-à-dire que le tenseur métrique soit continu ainsi que ses dérivées partielles premières. La relation (3) conduit immédiatement aux discontinuités des dérivées partielles premières des symboles de Christoffel, d'où celles des dérivées partielles secondes du tenseur métrique selon

$$(4)\qquad [\partial_{\lambda\mu} g_{\rho\sigma}] = 2 a_{\rho\sigma} t_\lambda t_\mu \qquad (a_{\rho\sigma} = a_{\sigma\rho})$$

et enfin le tenseur discontinuité du tenseur de courbure s'en déduit sous sa forme classique [3].

Dans ce dernier, seule la projection $'a_{\lambda\mu}$ de $a_{\lambda\mu}$ sur l'espace tangent à (S) intervient. Par un changement de coordonnées on peut se ramener au cas où $a_{\lambda\mu}$ est tangentiel à (S) : les $a_{\lambda\mu}$ correspondent aux discontinuités significatives des dérivées partielles secondes du tenseur métrique. Pour cela, il faut et il suffit que

(5) $$a_{\lambda\mu} n^\lambda = 0.$$

Des discontinuités du tenseur de Ricci et de la courbure scalaire on déduit le tenseur discontinuité du tenseur d'Einstein, et l'on peut remarquer que celui-ci vérifie la relation

(6) $$l^\lambda [S_{\lambda\mu}] = 0.$$

Inversement, la connaissance de $[S_{\lambda\mu}]$, soit celle de $[R_{\lambda\mu}]$, n'entraîne dans le cas où $l^2 = l^\lambda l_\lambda \neq 0$ celle de $a_{\lambda\mu}$ que si $[S_{\lambda\mu}]$ vérifie (6), et les $a_{\lambda\mu}$ sont donnés par

$$l^2 a_{\lambda\mu} = B^\rho_\lambda B^\sigma_\mu [R_{\rho\sigma}].$$

Si $l^2 = 0$, la connaissance de $[S_{\lambda\mu}]$ et de $[R_{\lambda\mu}]$ n'entraîne pas celle de $a_{\lambda\mu}$, mais seulement celle de a^λ_λ et de $a_{\lambda\alpha} l^\alpha$ par

$$a^\lambda_\lambda = n^\lambda n^\mu [R_{\lambda\mu}], \qquad a_{\lambda\alpha} l^\alpha = n^\alpha n^\beta [R_{\alpha\beta}] l_\lambda - n^\alpha [R_{\lambda\alpha}],$$

à la condition que $[S_{\lambda\mu}]$ et $[R_{\lambda\mu}]$ vérifient

$$l^\lambda [S_{\lambda\mu}] = 0, \qquad B^\rho_\lambda B^\sigma_\mu [R_{\rho\sigma}] = 0.$$

2. En Relativité générale, les exigences physiques amènent à considérer des hypersurfaces orientées dans le temps, ou à la rigueur tangentes au cône élémentaire. La métrique étant de signature $(+ - - -)$

$$l^2 = l^\lambda l_\lambda \leq 0.$$

Supposons qu'il existe dans V_4 un champ de vecteurs u^λ unitaires orientés dans le temps, ce qui permet d'interpréter en tout point de la variété les grandeurs géométriques en termes de temps et d'espace associés. En posant $v = l_\lambda u^\lambda$, $v^2 - l^2 > 0$. f étant divisé par un facteur convenable, on peut supposer que $v^2 - l^2 = 1$. Alors (S) peut être immergée dans V_4 à l'aide du vecteur

$$n^\lambda = v u^\lambda - l^\lambda,$$

la condition $n^\lambda l_\lambda = 1$ étant réalisée.

Au point x considéré, $\vec{u}$ définit la direction de temps pour l'observateur de quadrivitesse $\vec{u}$, π_x étant la direction d'espace associé perpendiculaire à $\vec{u}$. Dans ces conditions, n^λ et v s'interprètent respectivement comme le vecteur normal à la restriction de (S) dans l'espace associé et la vitesse normale de propagation dans cet espace. Les conditions de compatibilité conduisent alors à des conditions analogues aux conditions cinématiques d'Hadamard. Par exemple, dans le cas d'un scalaire s continu, $\bar{\partial}_t$ et $\bar{\partial}_\lambda$

indiquant les dérivées temporelles et spatiales, les conditions du premier ordre amènent à

$$[\bar{\partial}_t s] = av, \qquad [\bar{\partial}_\lambda s] = -an_\lambda\,;$$

dans le cas d'un salaire continu ainsi que ses dérivées premières, les conditions du second ordre donnent

$$[\bar{\partial}^2_{t^2} s] = bv^2, \qquad [\bar{\partial}^2_{t\lambda} s] = -bvn_\lambda, \qquad [\partial^2_{\lambda\mu} s] = bn_\lambda n_\mu.$$

De plus, ce choix de l'immersion permet de déterminer les relations entre les vitesses de propagation de (S) par rapport à deux observateurs différents. Le premier observateur étant celui de quadrivitesse $\vec{u}$ précédente, considérons un second observateur de quadrivitesse $\vec{u}'$; il importe de normaliser f par rapport à celui-ci, d'où

$$t'_\lambda = kt_\lambda, \qquad v' = t'_\lambda u'^\lambda, \qquad (v')^2 - t'^2 = 1,$$

k correspondant à la nouvelle normalisation de f, v' étant la vitesse de propagation de (S) par rapport au nouvel observateur. On en déduit k, puis t'_λ, v' et n'^λ. En particulier, supposons que $\vec{u}$, $\vec{u}'$ et $\vec{t}$ soient dans un même 2-plan, et considérons un repère orthonormé $(\mathcal{R})$ lié à $(\vec{u}, \pi_x)$ tel que $\vec{e}_0 = \vec{u}$, $\vec{e}_1$ dans le 2-plan $\vec{u}$, $\vec{u}'$. Alors dans $(\mathcal{R})$ on a

$$u'^\lambda = (\operatorname{ch}\varphi, \operatorname{sh}\varphi, 0, 0), \qquad t_\lambda = (v, 1, 0, 0)$$

et il vient

$$v' = \frac{v + \operatorname{th}\varphi}{1 + v\operatorname{th}\varphi}.$$

Si (S) est tangente au cône élémentaire, $t^2 = 0$ et $v = v' = 1$.

3. Dans le cadre du schéma fluide parfait, supposons qu'à la traversée de (S) orientée dans le temps ou tangente au cône élémentaire les potentiels et leurs dérivées partielles premières soient continus, leurs dérivées partielles secondes étant discontinues ainsi que les grandeurs matérielles : densité, pression et vitesse. Aucune hypothèse n'est faite quant à l'équation d'état, qui ne sera pas utilisée.

(S) séparant V_4 en deux régions V_4^- et V_4^+, immergeons (S) à l'aide du quadrivecteur $\vec{u}$ de V_4^- (les grandeurs dans V_4^- étant notées naturellement, celles dans V_4^+ étant surmontées d'une barre).

De part et d'autre de (S) le tenseur impulsion-énergie est

$$T_{\lambda\mu} = (\rho + p)\, u_\lambda u_\mu - pg_{\lambda\mu}.$$

Ses discontinuités vérifient, d'après les équations d'Einstein et l'étude préliminaire de $[S_{\lambda\mu}]$, la relation

$$t^\lambda [T_{\lambda\mu}] = 0,$$

soit

$$(\bar{\rho} + \bar{p})\, \bar{u}^\lambda t_\lambda \bar{u}_\mu - (\rho + p)\, v u_\mu - [p]\, t_\mu = 0.$$

Ainsi $\vec{u}$, $\vec{u}'$ et $\vec{l}$ sont dans un même 2-plan. En projection sur les vecteurs du repère ($\mathcal{R}$) défini plus haut, et avec les mêmes notations, la dernière relation conduit à

$$\rho\,(v\,\mathrm{ch}\,\varphi + \mathrm{sh}\,\varphi) = \rho v\,\mathrm{ch}\,\varphi - p\,\mathrm{sh}\,\varphi, \qquad \bar{p}\,(v\,\mathrm{sh}\,\varphi + \mathrm{ch}\,\varphi) = p\,\mathrm{ch}\,\varphi - \rho v\,\mathrm{sh}\,\varphi.$$

a. Si $v\,\mathrm{ch}\,\varphi + \mathrm{sh}\,\varphi \neq 0$, soit $\bar{v} \neq 0$, on en déduit $\bar{\rho}$ et $\bar{p}$.

Lorsque (S) n'est pas tangente au cône élémentaire, on obtient

$$[p] = \frac{(\rho+p)\,[v]\,v}{t^2}, \qquad [\rho] = \frac{(\rho+p)\,[v]}{t^2\,\bar{v}}, \qquad \text{avec} \quad [v] = \bar{v} - v,$$

d'où les extensions relativistes des relations de la théorie classique des champs (¹)

$$v\bar{v} = \frac{[p]}{[\rho]} \quad \text{(Rankine-Hugoniot)}; \qquad \frac{\bar{\rho}}{\rho} = 1 + \left(1 + \frac{p}{\rho}\right)\frac{[v]}{t^2 v}.$$

Lorsque (S) est tangente au cône élémentaire, on obtient

$$[\rho] = [p] = -(\rho+p)\,\mathrm{sh}\,\varphi\, e^{-\varphi}.$$

b. Si $v\,\mathrm{ch}\,\varphi + \mathrm{sh}\,\varphi = 0$, soit $\bar{v} = 0$, (S) est engendrée par les lignes de courant de V_4^+. En échangeant les rôles de V_4^- et de V_4^+, supposons que ce soient les lignes de courant de V_4^- qui engendrent (S). Dans le repère ($\mathcal{R}$) la relation $l^\lambda\,[T_{\lambda\mu}] = 0$ s'écrit

$$(\bar{\rho} + p)\,\mathrm{sh}\,\varphi\, u_\mu - [p]\, l_\mu = 0,$$

d'où

$$(\bar{\rho} + p)\,\mathrm{sh}\,\varphi = 0 \quad \text{et} \quad [p] = 0.$$

Dans le cas où $\varphi = 0$, $[p] = 0$: $\vec{u}$ est continu à la traversée de (S) ainsi que la pression. $T_{\lambda\mu}$ étant conservatif, la relation $[\nabla_\lambda T^\lambda{}_\mu] = 0$ amène à (en posant $[\partial_\lambda p] = \pi l_\lambda$ puisque p est continue)

$$[\nabla_\lambda \{(\rho+p)\,u^\lambda\}] = 0 \qquad \text{et} \qquad [\rho]\,u^\lambda \nabla_\lambda u_\mu - \pi l_\mu = 0.$$

La première relation correspond à l'équation de continuité du fluide. La seconde montre que les lignes de courant engendrant (S) en sont des géodésiques; ce sont des géodésiques de V_4 si π est nul (et $[\rho] \neq 0$), c'est-à-dire si le gradient de pression est continu à la traversée de (S).

Dans le cas où $\rho + \bar{p} = 0$, $[p] = 0$, soit $\bar{\rho} = p = \bar{p} = 0$: la pression, continue, s'annule sur (S) ainsi que la densité du côté de V_4^+. On retrouve, comme cas particulier, le prolongement de l'intérieur de la matière vers l'extérieur.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(¹) C. TRUESDELL et R. A. TOUPIN, *The classical Field Theories* (*Handbuch der Physik*, III, 1, 1960, p. 226-902).

(²) J. A. SCHOUTEN, *Ricci-Calculus*, Springer-Verlag, 1954.

(³) A. LICHNEROWICZ, *Ann. mat.*, 50, 1960, p. 1-95.

(⁴) *Voir* aussi les travaux de Y. Bruhat sur les ondes de la magnétohydrodynamique relativiste.

(*Faculté des Sciences, Besançon.*)

RELATIVITÉ. — *Modèles statiques à symétrie sphérique en Relativité générale et en théorie de Kaluza-Klein.* Note (*) de M. **Jean Hély**, transmise par M. René Thiry.

Emploi d'un modèle isotropique d'univers pour la recherche de solutions statiques à symétrie sphérique des équations de la relativité générale et de la théorie unitaire de Kaluza-Klein.

1. Soit un modèle d'univers de métrique définie par

$$ds^2 = \frac{c^2\,dt^2}{e^{U+V}} - \frac{dx^2 + dy^2 + dz^2}{e^{U-V}},$$

où U et V sont deux fonctions de $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \equiv r$, dont nous désignerons par U′, V′, U″, V″ les dérivées premières et secondes par rapport à r.

La quatrième coordonnée étant égale à t, le tenseur d'Einstein S^α_β est tel que :

1° pour $\alpha \neq 4 \neq \beta$:

$$e^{V-U} S^\alpha_\beta = \left[\left(\frac{U' + V'}{2}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(U'' + U'^2 - \frac{U'}{r}\right)\right](2\partial_\alpha r\,\partial_\beta r - \delta^\alpha_\beta) + \frac{1}{2}\delta^\alpha_\beta\left(U'' + 3\frac{U'}{r} - U'^2\right);$$

2° $S^\alpha_4 = S^4_\beta = 0$,

$$e^{V-U} S^4_4 = -4\frac{\Delta e^{\frac{V-U}{4}}}{e^{\frac{V-U}{4}}}$$

$$= \left(\frac{U' + V'}{2}\right)^2 - 2\left(\frac{\Delta e^{\frac{V}{2}}}{e^{\frac{V}{2}}} + \frac{\Delta e^{-\frac{U}{2}}}{e^{-\frac{U}{2}}}\right)$$

$$= \left(\frac{U' + V'}{2}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(U'' + U'^2 - \frac{U'}{r}\right) + \frac{1}{2}\left(U'' + 3\frac{U'}{r} - U'^2\right) + 2\left[\frac{\left(e^{\frac{U}{2}}\right)''}{e^{\frac{U}{2}}} - \frac{\Delta e^{\frac{V}{2}}}{e^{\frac{V}{2}}}\right]$$

avec, par exemple,

$$\frac{\Delta e^{\frac{V}{2}}}{e^{\frac{V}{2}}} = \frac{\left(re^{\frac{V}{2}}\right)''}{re^{\frac{V}{2}}} = \frac{V''}{2} + \frac{V'^2}{4} + \frac{V'}{r}.$$

Il appert que l'univers obtenu comporte :

1° un champ électrostatique radial de composantes covariantes

$$E_{4\alpha} = -E_{\alpha 4}$$

telles que

$$\frac{G}{c^4} E^{4\alpha} E_{\alpha 4} = e^{U-V}\left[\left(\frac{U' + V'}{2}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(U'' + U'^2 - \frac{U'}{r}\right)\right], \qquad cE^{4\alpha} = -cE^{\alpha 4} = e^{2U}\frac{E_{\alpha 4}}{c},$$

correspondant à une densité scalaire μ de charge électrique (exprimée en unités électrostatiques) qui doit elle-même être telle, pour que les équations

de Maxwell soient vérifiées, que

$$\frac{4\pi\mu\sqrt{G}}{c^2}e^{3\frac{V-U}{2}}=\frac{\pm 1}{r^2}\frac{d}{dr}\sqrt{r^4e^{V-U}\left[\left(\frac{U'+V'}{2}\right)^2-\frac{1}{2}\left(U''+U'^2-\frac{U'}{r}\right)\right]};$$

2° une pression P, cosmologique ou de Poincaré, telle que

$$\frac{16\pi GP}{c^4}e^{V-U}=U'^2-U''-3\frac{U'}{r}=e^U\left[(e^{-U})''+3\frac{(e^{-U})'}{r}\right]$$

nulle lorsque $e^{-U}=1-k^2/r^2$, avec $k=$ Cte;

3° une distribution statique de matière de densité scalaire ρ telle que

$$\frac{4\pi G\rho}{c^2}e^{V-U}=\frac{\left(e^{\frac{U}{2}}\right)''}{e^{\frac{U}{2}}}-\frac{\left(re^{\frac{V}{2}}\right)''}{re^{\frac{V}{2}}},$$

nulle lorsque

$$re^{\frac{V}{2}}=e^{\frac{U}{2}}\int\frac{k_0\,dr}{e^U}\qquad (k_0\text{ constant}),$$

auquel cas une transformation adéquate de la coordonnée polaire r conduit à un ds^2 du type de Schwarzschild, avec γ (1) fonction de la nouvelle coordonnée polaire radiale R (soit $re^{(V-U)/2}$) et égal à $k_0^2\,e^{-(U+V)}$ d'une part, $(d\mathrm{L}R/d\mathrm{L}r)^2$ d'autre part.

2. Si

$$e^{-U}=1-\frac{k^2}{r^2}\qquad\text{et}\qquad e^{U+V}=\left(\frac{r-k}{r+k}\right)^{2m},$$

avec m et k constants, il vient

$$P=0,\quad \frac{U'+V'}{2}=\frac{2mk}{r^2-k^2},\quad \frac{1}{2}\left(U''+U'^2-\frac{U'}{r}\right)=\frac{1}{3}(2U''+U'^2)=\frac{4}{3}\frac{\left(e^{\frac{U}{2}}\right)''}{e^{\frac{U}{2}}}=\left(\frac{2k}{r^2-k^2}\right)^2,$$

$$\frac{\pi\mu\sqrt{G}}{c^2}=\frac{\pm k^2r^4}{(r^2-k^2)^4}m\sqrt{m^2-1}\left(\frac{r+k}{r-k}\right)^{2m},\qquad \frac{\left(re^{\frac{V}{2}}\right)''}{re^{\frac{V}{2}}}=\frac{(4m^2-1)k^2}{(r^2-k^2)^2},$$

$$\frac{\pi G\rho}{c^2}=\frac{k^2r^4}{(r^2-k^2)^4}(1-m^2)\left(\frac{r+k}{r-k}\right)^{2m},\qquad \frac{\rho\sqrt{G}}{\mu}=\pm\sqrt{1-\frac{1}{m^2}}=\text{Cte},$$

$$\frac{Gr^4}{c^4}e^{2(V-U)}E^{4\alpha}E_{\alpha 4}=4k^2(m^2-1)e^{U+V},$$

et les modèles obtenus sont alors solutions des équations auxquelles conduit, dans V_4, la théorie unitaire de Kaluza-Klein (cas intérieur dans V_5). On remarquera que ρ est négatif aussi bien lorsque $m^2>1$ et $k^2>0$ que lorsque m et k sont tous deux imaginaires purs (ce qui est possible).

3. Si

$$e^{-U}=1-\frac{k^2}{r^2}\qquad\text{et}\qquad e^{\frac{U+V}{2}}=a\left(\frac{r-k}{r+k}\right)+b\left(\frac{r+k}{r-k}\right),$$

avec a, b, k constants, $a+b=1$, il vient

$$\frac{U'+V'}{2}=\frac{2k}{r^2-k^2}e^{-\frac{U+V}{2}}\left(a\frac{r-k}{r+k}-b\frac{r+k}{r-k}\right),\qquad \Delta e^{\frac{V}{2}}=e^{\frac{V}{2}}\frac{3k^2}{(r^2-k^2)^2},$$

$$e^{U+V}\left[\left(\frac{U'+V'}{2}\right)^2-\frac{1}{2}\left(U''+U'^2-\frac{U'}{r}\right)\right]=-4ab\left(\frac{2k}{r^2-k^2}\right)^2,$$

$$P=\rho=\mu=0,\qquad \frac{G}{c^4}e^{2(V-U)}E^{4\alpha}E_{\alpha 4}=\frac{-16abk^2}{r^4},$$

et le modèle ainsi obtenu, valable en théorie de Kaluza-Klein (cas extérieur de V_5) comme en Relativité générale, représente une particule ponctuelle de charge Q égale à $4kc^2\sqrt{-ab/G}$ unités électrostatiques et de masse M égale (en vertu de l'expression de g_{44}) à $2k(b-a)c^2/G$, avec $(b-a)^2+4ab=1$, comme on peut encore s'en assurer en revenant à un ds^2 du type de Schwarzschild, à l'aide d'une transformation convenable de la coordonnée polaire radiale. Pour k imaginaire pur et a et b complexes conjugués, Q^2/GM^2 est supérieur à l'unité, comme le rapport $-4ab/(b-a)^2$.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(¹) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2962.

(École Nationale Supérieure du Génie Maritime

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Focalisation alternée par des champs à gradients croisés dans un accélérateur linéaire.* Note (*) de MM. **Pierre Lapostolle** et **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est généralement admis, d'après un argument de E. M. Mc Millan [1], que dans un accélérateur linéaire la stabilité de phase est incompatible avec la stabilité transversale. On peut en réalité montrer de manière très générale que cette incompatibilité existe seulement dans le cas où la configuration des lignes de champ électrique se répète identiquement d'un étage accélérateur à l'autre, et qu'il suffit de différencier convenablement les étages pour obtenir la stabilité totale. Nous nous proposons ici de faire cette démonstration sur une classe particulière de champs, dont la réalisation pratique paraît possible, et qui de ce fait présente de l'intérêt pour les accélérateurs à ions lourds et à protons.

L'axe de l'accélérateur étant pris pour axe des x et le plan yz étant transversal, les petits mouvements ξ, η, ζ autour de la trajectoire axiale ont pour équations relativistes

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{d}{d\tau}\left(\frac{1}{1-\beta^2}\frac{d\xi}{d\tau}\right)=\frac{e}{m_0\sqrt{1-\beta^2}}\frac{\partial E_x}{\partial x}\xi,\\ &\frac{d^2\eta}{d\tau^2}=\frac{e}{m_0\sqrt{1-\beta^2}}\frac{\partial E_y}{\partial y}\eta,\qquad \frac{d^2\zeta}{d\tau^2}=\frac{e}{m_0\sqrt{1-\beta^2}}\frac{\partial E_z}{\partial z}\zeta,\end{aligned}\right.$$

τ étant le temps propre ($\beta = v/c$); l'équation en ξ peut être aisément transformée par $\xi = -(v/\omega)\delta\varphi$ pour exprimer l'oscillation longitudinale en termes de phase.

Considérons un étage accélérateur, que nous pouvons pratiquement décomposer en un espace sans champ (tube de glissement) et un intervalle accélérateur. Nous admettrons dans ce qui suit que l'optique de ce dernier intervalle est celui d'une lentille mince, car on peut montrer qu'une lentille épaisse est sensiblement équivalente, pour notre objet, à une lentille mince. Soit alors, pour l'une quelconque des oscillations ξ, η, ζ, $-1/P$ la distance focale de cette lentille, et Θ la durée de passage (en temps propre) dans l'étage considéré. L'étage suivant aura comme caractéristiques P' et Θ'. Si l'on considère alors la maille formée par ces deux étages et qu'on désigne par $e^{\pm i\mu}$ les valeurs propres de sa matrice de transfert, on montre aisément que

$$(2)\quad 2\cos\mu = \Theta\Theta' PP' + (\Theta + \Theta')(P + P') + 2.$$

Dans le plan P, P' les valeurs $\cos\mu = \pm 1$ définissent deux hyperboles H et h, et la condition de stabilité de l'oscillation (μ réel) est que le point P, P' soit situé dans la zone hachurée comprise entre les deux hyperboles (*fig.* 1). Pour obtenir la stabilité totale les points X (P_x, P'_x), Y (P_y, P'_y), Z (P_z, P'_z)

représentatifs des trois oscillations ξ, η, ζ doivent donc se trouver dans cette région hachurée.

D'autre part, l'équation de Laplace $\operatorname{div}\vec{E} = 0$ entraîne, conjointement avec les équations (1), que les points X, Y, Z doivent satisfaire à une condition de barycentre

$$\frac{\Omega X}{1-\beta^2} + \Omega Y + \Omega Z = 0. \tag{3}$$

Il est clair que, si les deux étages sont identiques, X, Y, Z sont situés sur la première bissectrice des axes P, P′ et la condition (3) est incompatible avec la condition de stabilité totale. Si, par contre, les deux étages

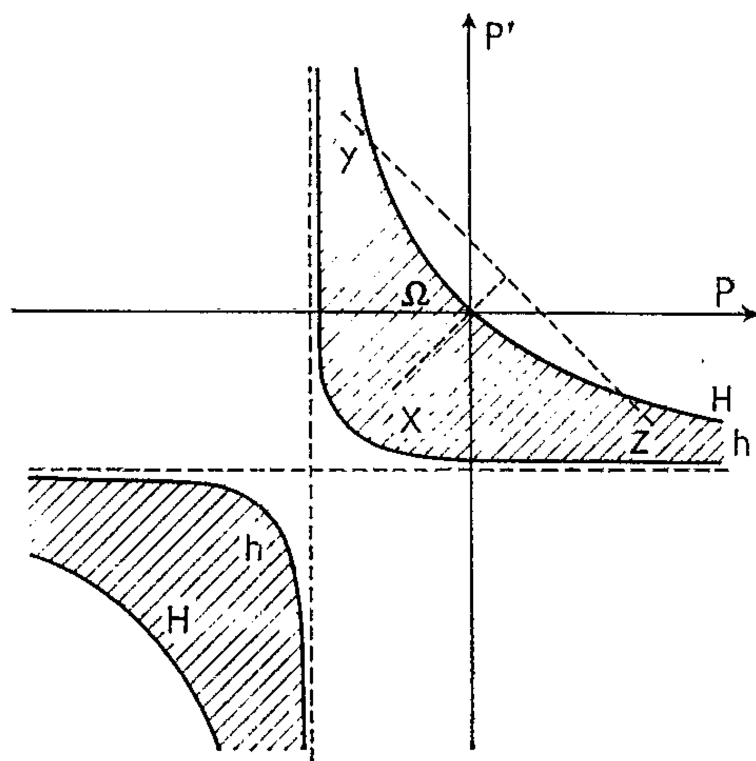


Fig. 1.

sont différents il est possible d'avoir une disposition telle que celle de la figure 1, où stabilité et équation de Laplace sont compatibles.

Le problème est donc maintenant d'obtenir cette disposition. Nous nous bornerons à l'examen d'un accélérateur linéaire du type Sloan-Lawrence. Considérons la maille formée par deux tubes de glissement plats disposés en croix (l'idée d'un champ dyssymétrisé de semblable manière par des électrodes à cornes a déjà été émise par Vladimirskij en 1956); soit O le milieu du premier intervalle accélérateur pris maintenant pour origine des axes. Il est clair que les gradients $\partial E_y/\partial y$ et $\partial E_z/\partial z$ sont différents, et soumis en outre à la condition, résultant de la symétrie particulière du système

$$\frac{\partial E_y}{\partial y}(x) = -\frac{\partial E_z}{\partial z}(-x),$$

Soit φ_0 la phase de la haute fréquence quand l'ion passe en O, E_0 le champ *crête* et v la vitesse en O (E_0 est aussi le maximum spatial du champ crête), V la chute de potentiel *crête*; soit L la longueur de l'étage, posons $V/E_0 = l_0$ et enfin

$$R = \int \frac{\partial E_y}{\partial y}\,dx = -\int \frac{\partial E_z}{\partial z}\,dx \qquad \left(\int \frac{\partial E_x}{\partial x}\,dx = 0\right),$$

les intégrales étant prises sur *tout* l'intervalle accélérateur. On montre alors que, sous certaines hypothèses simplificatrices qui seront brièvement discutées *in fine*,

$$(4)\qquad P_y = -\pi \frac{eE_0}{m_0 v} \frac{l_0}{2L} \sin\varphi_0 + \frac{eE_0}{m_0 v} \frac{R}{E_0} \cos\varphi_0,$$

P_z étant obtenu en changeant le signe du second terme; il en résulte, d'après (3),

$$P_x = \pi(1-\beta^2)\frac{eE_0}{m_0 v}\frac{l_0}{L}\sin\varphi_0.$$

Si l'on néglige la variation de vitesse de O en O', on a

$$P'_y \# P_z, \qquad P'_z \# P_y,$$

Y et Z sont symétriques par rapport à la première bissectrice de la figure 1, X est sur cette bissectrice.

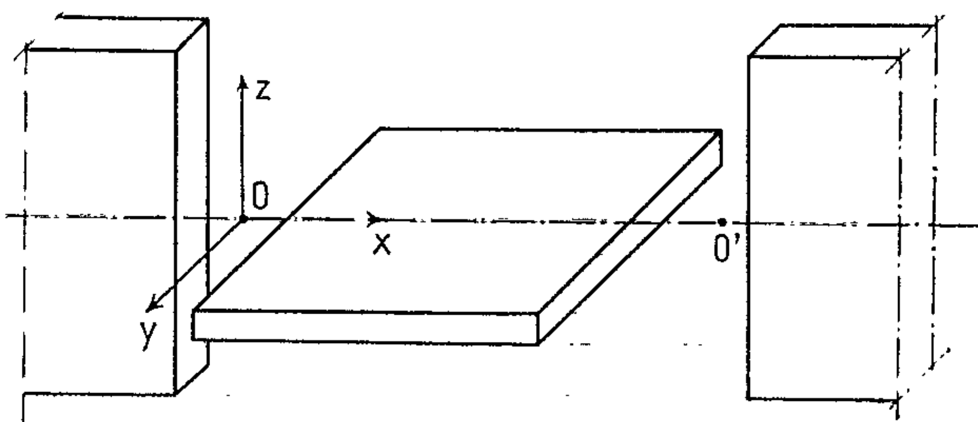


Fig. 2.

On retrouve la condition habituelle de stabilité de phase $\sin\varphi_0 < 0$. En ce qui concerne la stabilité transversale, les égalités (2) et (4) entraînent

$$2\sin\frac{\mu_y}{2} = 2\sin\frac{\mu_z}{2} = K\sqrt{\frac{\Delta W}{W}},$$

avec

$$K^2 = \left[\left(\frac{L}{l_0}\right)^2 \frac{\Delta W}{4W}(1-\beta^2)\cos^2\varphi_0\left(\frac{R}{E_0}\right)^2 + \pi\sin\varphi_0\sqrt{1-\beta^2}\right],$$

où ΔW = gain d'énergie crête par étage; $W = m_0(v^2/2)$ [à l'approximation non relativiste W s'identifie à l'énergie cinétique, mais les valeurs de $\sin(\mu/2)$ et de K sont valables en relativité, avec cette expression de W]. La condition de stabilité transversale étant $\sin(\mu/2)$ réel et intérieur à $(-1, +1)$, on doit d'abord avoir $K^2 > 0$, donc

$$\left(\frac{R}{E_0}\right)^2\left(\frac{L}{l_0}\right)^2\frac{\Delta W}{W} > \frac{4\pi}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{|\sin\varphi_0|}{\cos^2\varphi_0}.$$

Comme L est proportionnel à v, donc L^2 à W, le premier membre reste constant le long de l'accélérateur : il suffit que cette inégalité soit réalisée au début de l'accélérateur pour qu'elle le reste tant que $1-\beta^2$ ne devient pas trop petit (application aux ions lourds). Sa réalisation suppose que le

facteur R/E_0, qui caractérise la dyssymétrie des deux étages, soit assez grand ; si les tubes de glissement étaient infiniment plats on aurait $R/E_0 = 1$; supposons

$$\frac{R}{E_0} = 0,8, \quad \varphi_0 = -30^\circ, \quad \frac{L}{l_0} = 10, \quad \beta \sim 0 ;$$

il faut $\Delta W/W > 0,13$, condition réalisable. La condition $\sin^2(\mu/2) < 1$ n'interviendra pratiquement pas.

On peut montrer par ailleurs que l'acceptance transversale (évaluée en variables η, $d\eta/dx$ ou ζ, $d\zeta/dx$) a pour valeur

$$\mathfrak{A}_y = \mathfrak{A}_z = \pi K \frac{h^2}{L_{in}} \left[2\sqrt{\frac{W_M}{\Delta W}} + \frac{R}{4E_0} \frac{L}{l_0} \cos\varphi_0 \sqrt{\frac{\Delta W}{W_M}} \right]^{-1},$$

L_{in} étant la longueur du premier étage, h la hauteur des tubes de glissement, L et W_M se rapportant à la fin de l'accélérateur. L'amplitude de l'oscillation de phase décroît comme $1/\sqrt{\varphi}$.

Sous réserve d'obtenir une dyssymétrie R/E_0 convenable, le dispositif qui vient d'être décrit paraît pouvoir concurrencer avantageusement la focalisation par grilles. Cependant l'obtention d'un grand L/l_0 (encore que l_0 défini, rappelons-le, par le rapport V/E_0 soit une longueur plus petite que la longueur vraie du passage accélérateur) empêche d'utiliser de très hautes fréquences, donc impose une longueur minimale d'accélérateur.

Les approximations qui ont permis d'établir les formules ci-dessus se ramènent, pour l'essentiel, à deux, et ne sont pas critiques : il faut que la variation de phase dans l'intervalle accélérateur ne soit pas trop grande ($< 50^\circ$ pour une erreur de 1 %), et que la variation de vitesse dans un étage ne soit pas trop grande non plus ($(\Delta W \cos\varphi_0)/W < 0,4$ pour une erreur de 5 %).

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) E. M. Mc Millan, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 493.

(*C.E.R.N., Institut du Radium, Orsay.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE MOLÉCULAIRE. — *Fonctions biorbitales et leurs propriétés.* (*) Note de M. **Savo Bratož**, présentée par M. Louis de Broglie.

Récemment, on a attaché un intérêt particulier à l'étude de la corrélation électronique dans les systèmes polyélectroniques, surtout infinis. Dans certains cas, la corrélation binaire est prédominante; on a introduit la notion de paires d'électrons corrélés pour en tenir compte. Dans le présent travail, la notion de paires corrélées sera appliquée à l'étude de la corrélation électronique dans les molécules. Il sera démontré qu'une telle description est nécessairement meilleure que celle donnée par la méthode du champ autocohérent.

L'étude est basée sur une fonction Φ (1, 2, ..., 2 N —1, 2 N) de la forme suivante :

$$\Phi(1, 2, \ldots, 2N-1, 2N) = N\mathcal{A}\psi(12)\psi(34)\ldots\psi(2N-1, 2N). \tag{1}$$

Dans cette équation, Φ (1, 2, ..., 2N —1, 2N) représente la fonction d'onde électronique d'une molécule à 2N électrons. Elle a la forme d'un produit de fonctions $\psi(ij)$ antisymétrisé à l'aide de l'opérateur $\mathcal{A} = \sum_p (-1)^p P$ et normalisé. Nous appellerons la fonction $\psi(ij)$ biorbitale; elle décrit le mouvement corrélé d'une paire d'électrons. Si le spin associé à la paire est nul, on peut écrire sans restreindre la généralité

$$\psi(ij) = \chi(ij)\,\frac{1}{2}\,(\alpha(i)\,\beta(j) - \alpha(j)\,\beta(i)) = \chi(ij)\,\eta(ij), \tag{2}$$

$\chi(ij)$ indiquent la partie d'espace, et $\eta(ij)$ la partie de spin de la biorbitale. On suppose que $\chi(ij) = \chi(ji)$. La fonction Φ ainsi définie a les propriétés suivantes :

1° Dans l'équation (1), toutes les biorbitales sont identiques. Malgré ceci, Φ représente un vecteur de norme non nulle, l'opérateur $\mathcal{A}$ ayant pour effet essentiel de transformer le jeu initial de paires d'électrons (12), (34), ..., (2N —1, 2N) en tous les autres jeux possibles. Exemple pour quatre électrons :

$$\Phi(12, 34) = N(\psi(12)\,\psi(34) - \psi(13)\,\psi(24) + \psi(14)\,\psi(23)). \tag{3}$$

2° La forme de Φ indique qu'un système de paires d'électrons à spin résultant 0, possède certaines propriétés bosoniques. L'interprétation suivante des équations (1) et (3) est possible. Dans l'état fondamental de la molécule, toutes les paires se trouvent dans la même biorbitale d'énergie

la plus basse. Si le jeu (12), (34), ..., (2N — 1, 2N) était le seul jeu possible (si les paires électroniques étaient des entités stables), la fonction résultante serait

$$\psi(12)\,\psi(34)\ldots\psi(2\mathrm{N}-1,\,2\mathrm{N}). \tag{4}$$

En fait, il faut considérer aussi les jeux de paires autres que (12), (34), ..., (2N — 1, 2N), par exemple le jeu (13), (24), ..., (2N — 1, 2N); ils sont tous associés à la même énergie. La fonction acceptable ne sera donc pas le produit (4), mais une combinaison linéaire des produits du type (4) associés à tous les jeux de paires possibles. Or, ceci est la propriété essentielle des fonctions (1) et (3).

3° La fonction Φ est une fonction propre de l'opérateur S^2 correspondant au spin total 0; le couplage des moments angulaires nuls associés à chaque paire ne peut donner que le résultat nul pour le spin total.

4° La biorbitale conduisant à la meilleure énergie E compatible avec la forme biorbitale de la fonction d'onde (1) peut être trouvée en minimisant l'énergie associée à Φ (1, 2, ..., 2N — 1, 2N) compte tenu de sa normalisation; ceci conduit au problème variationnel bien connu. Étant donné l'équation (1) reliant Φ et ψ, les variations de Φ sont exprimables en termes des variations de ψ. On supposera, sans restreindre la généralité, que seule la partie d'espace χ de ψ est soumise à cette variation, la partie de spin η ayant une forme prédéterminée. Tout calcul fait, on trouve le résultat suivant :

$$\int \chi^*(34)\,\chi^*(56)\ldots\chi^*(2\mathrm{N}-1,\,2\mathrm{N})\left\{(\mathrm{H}-\mathrm{E})\sum_t \varepsilon_t\eta_t\mathrm{P}_t\right\} \times \chi(12)\,\chi(34)\ldots\chi(2\mathrm{N}-1,\,2\mathrm{N})\,d\tau'_e = 0, \tag{5}$$

avec

$$\left\{\begin{array}{l} \eta_t = \int \eta(12)\,\eta(34)\ldots\eta(2\mathrm{N}-1,\,2\mathrm{N})\,\mathrm{P}_t\,\eta(12)\,\eta(34)\ldots\eta(2\mathrm{N}-1,\,2\mathrm{N})\,d\tau_s; \\ \varepsilon_t = (-1)^{\mathrm{P}_t}. \end{array}\right. \tag{6}$$

L'équation (5) décrit le mouvement corrélé de la paire 12 influencé par la présence des noyaux et des autres paires. L'équation (5) dépend des coordonnées spatiales 1, 2 de cette paire, les coordonnées spatiales autres que 1 et 2 disparaissent dans les intégrations [1]. L'intégration sur les coordonnées de spin conduit aux quantités η_t, une pour chaque P_t. Enfin, le symbole P_t qui figure dans la somme $\sum_t \varepsilon_t\eta_t\mathrm{P}_t$ représente une permutation transformant le jeu initial de paires (12), (34), ..., (2N — 1, 2N) en un autre jeu possible. Toutes les permutations conduisant à des jeux différents figurent dans cette somme, mais leur choix n'est pas unique [2]. L'opérateur $\sum_t \eta_t\varepsilon_t\mathrm{P}_t$ a la signification d'un opérateur réarrangement

transformant les paires les unes en les autres compte tenu du fait (à l'aide des η_i) que certaines configurations de spin favorisent les réarrangements plus que d'autres.

L'équation (5) montre une similitude intéressante avec les équations du champ autocohérent d'un système polybosonique. Si l'on décrit l'état fondamental d'un système à N bosons à l'aide d'une fonction du type

$$\Phi(1, 2, \ldots, N) = \psi(1)\,\psi(2)\ldots\psi(N)$$

avec, comme dans l'équation (2), $\psi(i) = \chi(i)\,\eta(i)$ la meilleure énergie est obtenue pour χ satisfaisant à l'équation suivante déterminant le champ autocohérent bosonique :

$$\int \chi^*(2)\,\chi^*(3)\ldots\chi^*(N)\,(H - E)\,\chi(1)\,\chi(2)\,\chi(3)\ldots\chi(N)\,d\tau'_n = 0. \tag{7}$$

L'équation (7) ne diffère de l'équation (5) que par l'absence de l'opérateur réarrangement $\sum_s \varphi_s \eta_s P_s$ absent ici du fait que les bosons étudiés sont des vraies particules stables.

5° Les relations suivantes ont jusqu'ici pu être établies entre la fonction (1) et les fonctions électroniques provenant d'autres méthodes : *a*. Le champ autocohérent simple : la fonction (1) se transforme en Φ^{SCF} si l'on écrit, pour une molécule à 2N électrons, $\psi = \sum_{i=1} a_i \chi_i \bar{\chi}_i$, avec comme χ_i les (mono) orbitales autocohérentes de la molécule étudiée. Exemple de quatre particules :

$$\begin{aligned}\Phi(1234) &= \mathcal{A} N \psi(12)\,\psi(34)\\ &= \mathcal{A} N \left(a_1 |\chi_1(1)\,\bar{\chi}_1(2)| + a_2 |\chi_2(1)\,\bar{\chi}_2(2)|\right)\\ &\quad \times \left(a_1 |\chi_1(3)\,\bar{\chi}_1(4)| + a_2 |\chi_2(3)\,\bar{\chi}_2(4)|\right)\\ &= N' |\chi_1(1)\,\bar{\chi}_1(2)\,\chi_2(3)\,\bar{\chi}_2(4)| = N'' \Phi^{SCF}\end{aligned} \tag{8}$$

b. Interaction de configurations : un développement complet de $\psi(12)$ conduit à une énergie meilleure que celle du champ autocohérent, mais moins bonne que celle associée à la méthode de l'interaction de configurations complète; certaines relations lient les coefficients du développement de Φ en une série de configurations. On peut démontrer que ces relations sont du genre de Sinanoglu (3). *c*. La fonction est identique à celle utilisée dans la théorie de la supraconductivité par K. Nakamura pour retrouver l'équation variationnelle de Bogoliubov (4). *d*. Aucune relation simple reliant la fonction biorbitale Φ, d'une part et les fonctions géminales [(5), (6)] et de Bruckner, d'autre part, n'a pu encore être établie formellement, malgré les ressemblances qui unissent les trois théories.

Pour éprouver la présente théorie, le calcul est en cours pour l'atome de Be; la biorbitale ψ est représentée par la fonction de Hylleraas.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) La prime dans le symbole $d\tau'_n$ indique que les coordonnées spatiales 1 et 2 sont exemptes de l'intégration.

(2) Du point de vue mathématique, les éléments P_l sont définis de la façon suivante. On construit tout d'abord le sous-groupe S' du groupe symétrique S tel qu'il contienne les permutations laissant le produit $\chi(12)\ldots\chi(2N-1, 2N)$ invariant. Les éléments P_l sont alors les éléments générateurs des coensembles associés à S'.

(3) O. Sinanoglu, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 706.

(4) K. Nakamura, *Progr. Theor. Physics*, 21, 1959, p. 713.

(5) J. M. Parks et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 335.

(6) E. Kapuy, *Acta Physica Hungarica*, 12, 1960, p. 185.

ÉLECTRICITÉ. — *Calcul d'une loi d'évolution de la charge des électrets.*
Note (*) de M. **Georges Asch**, transmise par M. Louis Néel.

Il est généralement admis que l'électrisation des électrets est due à des charges de deux types distincts. Après formation, les surfaces des électrets portent une charge électrique de signe contraire à la charge de l'électrode en regard lors de la formation : c'est l'hétérocharge. Quand un électret est court-circuité cette charge diminue rapidement et au bout d'un temps variant de quelques heures (polyamides) à quelques jours (cire de Carnauba, céramiques) elle s'annule et change de signe. Il apparaît alors, sur les faces, une charge de même signe que celle de l'électrode en regard lors de la formation : c'est l'homocharge.

L'homocharge croît jusqu'à une valeur limite qui peut être conservée inchangée pendant des années quand l'électret est court-circuité. La croissance apparente de l'homocharge est souvent limitée lorsqu'elle atteint une densité correspondant au champ disruptif dans l'air.

L'interprétation des phénomènes généralement admise est due à Gross [1] : l'hétérocharge est apportée à l'électret par un courant d'absorption et a les propriétés d'une charge de polarisation uniforme [2]; l'homocharge est déposée sur les surfaces par des décharges entre les électrodes et la surface du diélectrique et est donc en général constituée par une couche d'ions. La densité apparente de charge σ est la somme algébrique de la densité d'hétérocharge σ_f et de la densité d'homocharge σ_r.

Swann [3] et Gubkin [4] ont cherché à établir la loi de variation de la charge d'un électret en fonction du temps. Ces auteurs admettent que :

1° L'homocharge tend à décroître par conduction à travers l'électret :

$$(1)\qquad \frac{d\sigma_r}{dt} = -\gamma E_i,$$

où γ est la conductibilité du diélectrique et E_i le champ interne. On établit facilement qu'en l'absence de tension superposée :

$$(2)\qquad E_i = B\sigma, \qquad \text{avec}\quad B = \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{d_1 + d_2}{d + \varepsilon_r(d_1 + d_2)},$$

où d_1 et d_2 sont les distances électret-armature, d l'épaisseur de l'électret; la constante diélectrique relative ε_r correspond aux seules variations de la polarisation de l'électret suivant quasi instantanément les variations du champ E_i.

2° La densité d'hétérocharge décroît suivant la loi :

$$(3)\qquad \sigma_f = \sigma_{f0}\, e^{-\alpha t}.$$

Nous pensons qu'il serait plus conforme à l'expérience d'admettre que l'hétérocharge tend vers une valeur d'équilibre qui est proportionnelle

au champ interne. Cette valeur d'équilibre est donc

(4) $$\sigma_{fe} = - kE_i,$$

où k est indépendant de la température. En l'absence de tension superposée la densité d'équilibre de l'hétérocharge est donc, d'après (2) et (4)

(5) $$\sigma_{fe} = \frac{-kB}{1-kB}\sigma_r$$

et la densité apparente de charge à l'équilibre est

(6) $$\sigma_e = \frac{1}{1+kB}\sigma_r.$$

Cette dernière équation est en bon accord avec l'expérience : lorsqu'un électret préalablement court-circuité ($kB \neq 0$) est mis en circuit ouvert (kB de l'ordre de 2 à 4), sa charge apparente diminue. La charge apparente reprend sa valeur initiale quand le court-circuit est rétabli.

Selon l'hypothèse (4), la loi de variation (3) de l'hétérocharge doit être remplacée par

(7) $$\frac{d\sigma_f}{dt} = -\alpha(\sigma_f + kE_i),$$

où $\theta = 1/\alpha$ est le temps de relaxation de l'hétérocharge dépendant fortement de la température. Il est d'ailleurs possible que certaines substances possèdent plusieurs temps de relaxation liés à des mécanismes distincts d'absorption.

Les équations (1), (2), (7) permettent le calcul de la loi de variation de la charge apparente en fonction du temps; on obtient ainsi :

(8) $$\sigma = \frac{1}{\theta_2 - \theta_1}\left[e^{-\frac{t}{\theta_1}}\left(\sigma_0\theta_2 - \frac{\sigma_{r0}}{B\gamma}\right) - e^{-\frac{t}{\theta_2}}\left(\sigma_0\theta_1 - \frac{\sigma_{r0}}{B\gamma}\right)\right],$$

où σ_0 est la densité apparente initiale de charge; σ_{r0} est la densité initiale de l'homocharge.

$$-\frac{1}{\theta_1} = \frac{-b+\sqrt{b^2-4c}}{2}, \qquad -\frac{1}{\theta_2} = \frac{-b-\sqrt{b^2-4c}}{2},$$

avec $b = B\gamma + \alpha(kB+1)$ et $c = B\gamma\alpha$.

L'équation (8) devient évidemment identique à celle de Gubkin lorsque $k = 0$.

La variation d'homocharge par conduction est, en général, beaucoup moins rapide que la variation d'hétérocharge : on a donc $\theta_1/\theta_2 \gg 1$. Dans ces conditions l'équation (8) se simplifie et s'écrit

(9) $$\sigma = \left(\sigma_{f0} + \frac{kB}{1+kB}\sigma_{r0}\right)e^{-\alpha' t} + \frac{\sigma_{r0}}{1+kB} \quad \text{où} \quad \alpha' = \alpha(1+kB).$$

Ce résultat s'obtient d'ailleurs directement à partir de l'équation (7) quand on y suppose σ_r constant.

La discussion de l'équation (9) montre qu'elle s'accorde bien avec certains faits expérimentaux.

Cas d'une hétérocharge initiale formée à température élevée :

$$|\sigma_{f0}| > \sigma_{r0}.$$

La charge initiale est donc du signe de l'hétérocharge. L'équation (9) montre que la charge apparente décroît et s'annule au temps t_1 tel que

$$t_1 = \frac{-1}{\alpha(1+kB)} \operatorname{Log} \left| \frac{\sigma_{r0}}{\sigma_0 + \sigma_{f0}\, kB} \right|.$$

Pour $t > t_1$, σ tend vers sa valeur d'équilibre

$$\sigma_e = \frac{\sigma_{r0}}{1+kB}$$

qui est du signe de l'homocharge. Ceci est l'évolution classique de l'électret.

Cas d'une homocharge initiale déposée à température élevée. — L'hétérocharge initiale σ_{f0} qui a été formée pendant l'application du champ est supérieure à l'hétérocharge d'équilibre, une fois le champ supprimé,

$$|\sigma_{r0}| > \sigma_{f0} \qquad \text{et} \qquad |\sigma_{f0}| > \frac{kB}{1+kB}\sigma_{r0}.$$

Le terme $\sigma_{f0} + [kB/(1+kB)]\sigma_{r0}$ est donc de signe contraire à celui de σ_{r0}. La charge apparente σ croît donc vers sa valeur d'équilibre. Ceci est confirmé par l'expérience.

Cas d'une homocharge initiale déposée à basse température. — L'hétérocharge initiale σ_{f0} est faible,

$$|\sigma_{f0}| < \frac{kB}{1+kB}\sigma_{r0}.$$

Le terme $\sigma_{f0} + [kB/(1+kB)]\sigma_{r0}$ est maintenant de même signe que σ_{r0}; l'hétérocharge initiale croît vers la valeur d'équilibre. Il en résulte que dans ce cas, contrairement au cas précédent, la charge apparente doit décroître. Ce résultat est confirmé par l'expérience.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) B. Gross, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 521.

(2) B. Gross et Moraes, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 710.

(3) W. F. G. Swann, *J. Franklin Inst.*, 250, 1950, p. 219.

(4) A. N. Gubkin, *Soviet Physics Technical Physics*, 2, 1957, p. 1813.

(*Laboratoire d'Électronique et de Physique du Solide, Faculté des Sciences, Lyon.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Émission infrarouge du gaz carbonique et du protoxyde d'azote provoquée par l'azote activé.* Note (*) de MM. **François Legay** et **Pierre Barchewitz**, présentée par M. Francis Perrin.

En mélangeant le gaz CO_2 (ou le gaz N_2O) à un flux d'azote activé par haute fréquence, une bande d'émission intense a été observée vers 4,3 μ (ou 4,5 μ). On suppose qu'il s'effectue une excitation vibrationnelle des molécules CO_2 ou N_2O par transfert de l'énergie des molécules N_2 vibrationnellement excitées.

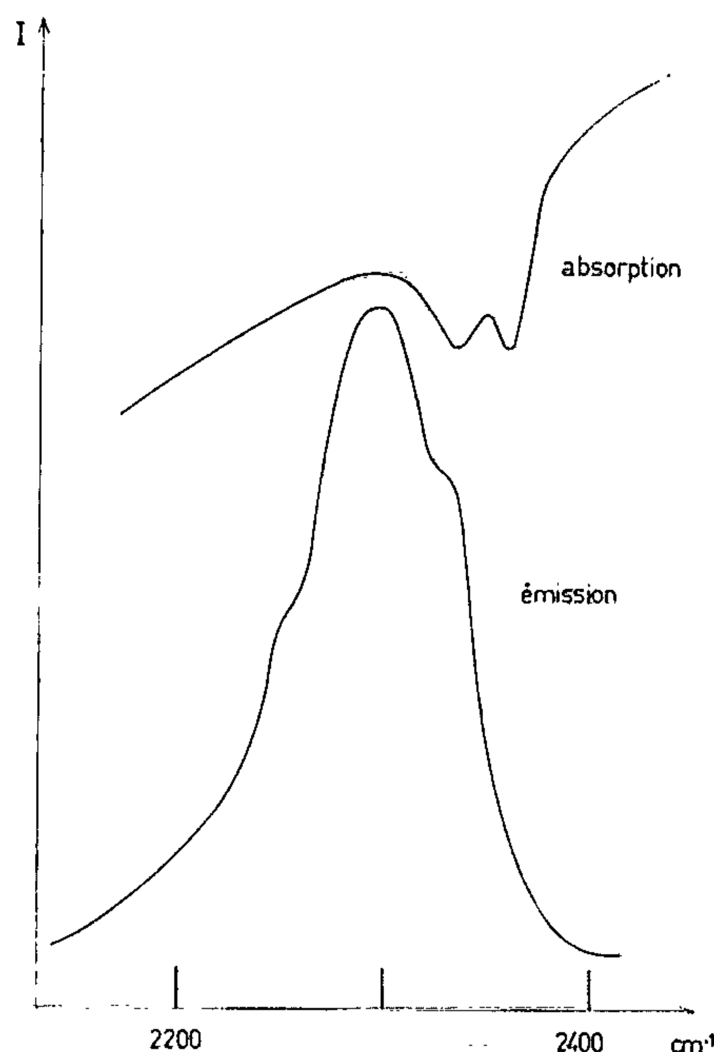
Récemment, Hooker et Millikan ([2]) ont admis en s'appuyant sur des études par ondes de choc qu'un transfert d'énergie vibrationnelle se faisait très rapidement par collision entre les molécules N_2 et CO, ce qu'ils expliquent par une résonance entre les niveaux de vibration de ces molécules. Or, on peut remarquer que les fréquences de vibration de valence ν_3 de CO_2 et de N_2O sont très proches de la fréquence de vibration de N_2 dans son état électronique fondamental [$\nu_3 (CO_2) = 2\,349\ cm^{-1}$, $\nu_3 (N_2O) = 2\,224\ cm^{-1}$, $\nu (N_2) = 2\,331\ cm^{-1}$]. Les expériences décrites dans cette Note ont eu pour but de montrer la possibilité d'un transfert de l'énergie de la molécule N_2 vibrationnellement excitée vers les molécules CO_2 ou N_2O.

Expériences avec CO_2. — Un flux d'azote, sous une pression de quelques millimètres de mercure et après passage dans un piège à azote liquide, est activé par une décharge haute fréquence de 2 450 Mc, 100 W, fournie par un générateur Raytheon Microtherm CMD 6. Un flux de CO_2 également sous faible pression rencontre le flux d'azote activé à environ 10 cm en aval de la décharge. L'émission infrarouge de la zone où s'effectue le mélange des deux gaz est focalisée à travers une fenêtre de sel gemme sur la fente d'entrée d'un spectrographe à prisme Perkin-Elmer 12 C équipé d'une thermopile comme détecteur.

Une émission intense est observée vers 4,3 μ.

L'enregistrement reproduit sur la figure est obtenu avec un prisme de fluorine et des largeurs de fente de 0,1 mm. Sur la même figure est porté le spectre d'absorption de CO_2 atmosphérique enregistré avec les mêmes largeurs de fente de 0,1 mm et correspondant au même trajet dans l'atmosphère que dans l'enregistrement de l'émission. Le spectre d'émission s'étale vers les courtes fréquences considérablement plus que le spectre d'absorption. Aucune autre émission n'a pu être décelée entre 2 et 15 μ. En particulier, la bande d'émission correspondant à la fréquence ν_2 n'a pu être observée, le spectrographe étant équipé d'un prisme de KBr.

Un thermocouple placé dans la zone de mélange des gaz indique une température variant de 80 à 230°C suivant la pression du flux d'azote. L'intensité de la bande d'émission et la température croissent simultanément quand la pression du mélange augmente. Afin de déceler une éventuelle émission thermique de CO_2, ce gaz pur est envoyé dans le tube à décharge sous une pression de quelques millimètres de mercure. Ceci permet d'atteindre une température d'environ 220°C en aval de la décharge, dans le tube d'observation qui n'est alors rempli que de CO_2 pur. Aucune émission n'a pu être décelée, même en utilisant des largeurs de fente de 2 mm et une plus grande amplification.



Expériences avec N_2O. — L'émission d'une bande vers 4,5 μ est obtenue avec N_2O au lieu de CO_2 exactement dans les mêmes conditions expérimentales. Un étalement vers les faibles fréquences se manifeste également. L'émission de N_2O est cependant moins intense que celle de CO_2 et un enregistrement n'a pu être réalisé qu'avec des fentes de 0,5 mm.

Conclusion. — Les résultats semblent montrer une excitation à un ou plusieurs quanta de la vibration ν_3 des molécules CO_2 et N_2O par l'azote activé. Une étude plus approfondie est en cours pour préciser la nature du transfert d'énergie. Cependant ces premiers résultats confirment l'hypothèse de Kaufman et Kelso [2] suivant laquelle l'azote activé par haute fréquence contient un grand nombre de molécules N_2 vibrationnellement excitées.

Par suite de la très faible différence de fréquences de vibration entre N_2 et le mode ν_3 de CO_2 et de NO_2, un transfert par collision doit être très aisé,

particulièrement dans le cas de CO_2. L'étalement vers les basses fréquences des spectres d'émission par rapport aux spectres d'absorption suggère la présence possible de bandes chaudes, ce qui pourrait ouvrir une voie vers la réalisation d'un milieu à population de niveaux vibrationnels inversée.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) W. J. HOOKER et R. C. MILLIKAN, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 214.

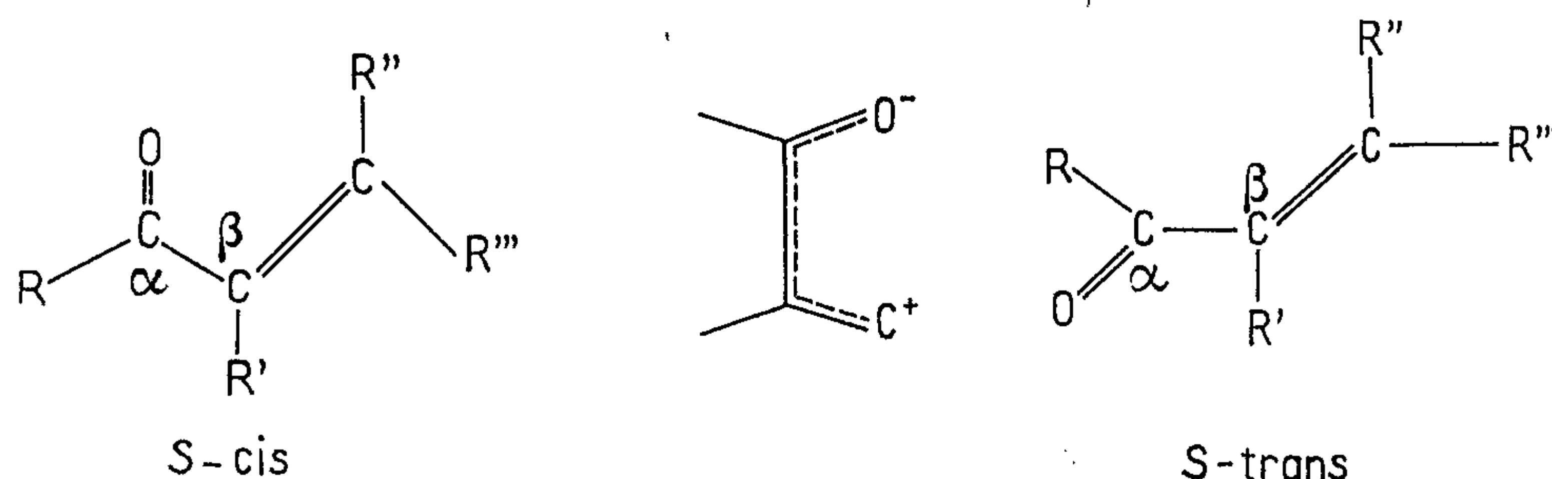
(2) F. KAUFMAN et J. R. KELSO, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 510.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Absorption infrarouge des isomères de conformation des cétones vinyliques.* Note (*) de M. **Jean Kossanyi**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les cétones vinyliques $R—CO—CH=CH_2$ existent avec les deux conformations *s*-cis et *s*-trans, qui présentent des bandes d'absorption infrarouge différentes. Un encombrement croissant du radical R favorise la conformation *s*-cis, presque plane, aux dépens de l'isomère *s*-trans, et provoque une délocalisation de l'électron influençant le déplacement des charges sur les atomes terminaux.

Les cétones α-éthyléniques ont été étudiées par différents auteurs [(1) à (8)]; il a été montré, à l'aide de composés de conformations bloquées, qu'on pouvait attribuer des fréquences différentes aux vibrations de valence $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$, suivant la structure conformationnelle.



En raison de l'effet mésomère, les liaisons C=O et C=C ont, dans le système conjugué, des constantes de force réduites, ce qui conduit à un déplacement des charges sur les atomes terminaux, et une plus grande stabilité de la conformation *s*-cis, par interaction directe des deux pôles formés par les extrémités du système conjugué. Ceci entraîne une diminution additionnelle des fréquences des bandes $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ du composé *s*-cis par rapport à son isomère *s*-trans (6).

Les composés présentant une libre rotation autour de la liaison $C_\alpha — C_\beta$ ont deux bandes carbonyles et une seule bande éthylénique [(3), (5), (6), (10)]. La présence des deux bandes $\nu_{C=O}$ permet de supposer qu'on est en présence des deux isomères de conformation, mais l'unicité de la bande $\nu_{C=C}$ laisse néanmoins planer un certain doute. Noack et Jones ont émis l'hypothèse que la bande $\nu_{C=O}$, de fréquence élevée, peut être attribuée à la conformation *s*-cis, celle de fréquence plus basse l'étant à la conformation *s*-trans, et que les deux bandes éthyléniques sont superposées (7).

Un encombrement croissant du radical R des cétones $R—CO—CH=CH_2$ favorise la conformation *s*-cis. On doit pouvoir vérifier que le rapport des intensités des deux bandes $\nu_{C=O}$ évolue d'un composé à l'autre. Nous avons pour cela préparé l'éthyl, la propyl et l'isopropylvinylcétone suivant

Woodward et ses collaborateurs [11] et Archer, Dickinson et Unser [12], la tertiobutylvinylcétone d'après Colonge [13], et la phénylvinylcétone par la méthode de Young et Roberts [14]. Les produits ont été purifiés sur une colonne à bande tournante de 50 plateaux théoriques, et leur pureté contrôlée par résonance magnétique nucléaire.

L'étude infrarouge a été faite à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 221 G dans la région 1 760-1 570 cm^{-1} avec une cellule en NaCl de 0,259 mm d'épaisseur [9]. La concentration était voisine de 0,06 mole/l dans CCl_4. Les résultats sont consignés dans le tableau I et sur la figure 1.

Les courbes d'absorption des composés étudiés montrent la présence de deux bandes carbonyles comme pour la méthylvinylcétone [7]. Au fur et à mesure que le radical R est plus encombrant, on observe que l'intensité de la bande de fréquence plus élevée augmente en même temps que diminue l'intensité de la bande de fréquence plus basse; ce qui permet d'attribuer la première à l'isomère de conformation *s*-cis, et la seconde à l'isomère *s*-trans. Il est impossible de déterminer rigoureusement les pourcentages respectifs des deux isomères dans le mélange, du fait que le coefficient d'extinction moléculaire de l'un d'entre eux, à l'état pur, n'est pas connu. Le rapport ε cis/ε trans du tableau I ne représente donc pas le rapport des deux isomères, mais une simple indication.

TABLEAU I.

Spectres infrarouges des cétones $R-CO-CH=CH_2$.

R	Forme. I. *s*-cis, II. *s*-trans.	C=O. ν (cm^{-1}).	C=O. ε ($cm/l^{-1}/mole^{-1}$).	C=O. $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (cm^{-1}).	C=C. ν (cm^{-1}).	C=C. ε ($cm/l^{-1}/mole^{-1}$).	C=C. $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (cm^{-1}).	$\nu_{C=O}-\nu_{C=C}$.	$\frac{\varepsilon_{C=O(I)}}{\varepsilon_{C=O(II)}}$.	$\frac{\varepsilon_{C=O(I)}}{\varepsilon_{C=C(I)}}$.	$\frac{\varepsilon_{C=C(I)}}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}C=C(I)}}$.
C_2H_5	I........	1 708	154	11	1 618	66	14	90	0,68	2,33	4,7
	II.......	1 689	227	13				71			
C_3H_7	I........	1 705	155	13	1 613	72	13	92	0,69	2,15	5,5
	II.......	1 686	255	14	1 616			70			
$(CH_3)_2CH$	I........	1 702	263	9	1 613	110	8	89	1,39	2,39	13,7
	II.......	1 682	189	10	1 617	70	?	64			
$(CH_3)_3C$	I........	1 696	403	8	1 610	146	8	86	9,15	2,76	20,9
	II.......	1 684	44	?	1 615	65	?	67			
C_6H_5	I........	1 677	414	8	1 611	174	8	66	3,14	2,38	18,2
	II.......	1 661	132	10	1 616	?	?	44			

Dans la région des doubles liaisons éthyléniques, on ne peut, pour l'éthylvinylcétone, distinguer les deux fréquences $\nu_{C=C}$; en conséquence, la largeur de la bande à mi-hauteur est de 14 cm^{-1}. A partir de la propylvinylcétone, on observe déjà nettement la présence de deux bandes $\nu_{C=C}$ correspondant aux deux isomères de conformation et, en considérant les cas $R=(CH_3)_2-CH$ et $R=(CH_3)_3C-$, on peut attribuer la bande à la

fréquence la plus basse, à l'isomère *s*-cis. La phénylvinylcétone présente, en outre, deux bandes à 1 599 et 1 581 cm^{-1} attribuées au noyau benzénique. Pour les trois derniers composés cités, la largeur de la bande à mi-hauteur n'est plus que de 8 cm^{-1}.

L'empêchement stérique croissant, qui favorise la conformation *s*-cis, diminue simultanément la fréquence des bandes $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$, et l'effet mutuel des deux dipôles accroît l'intensité des bandes de la confor-

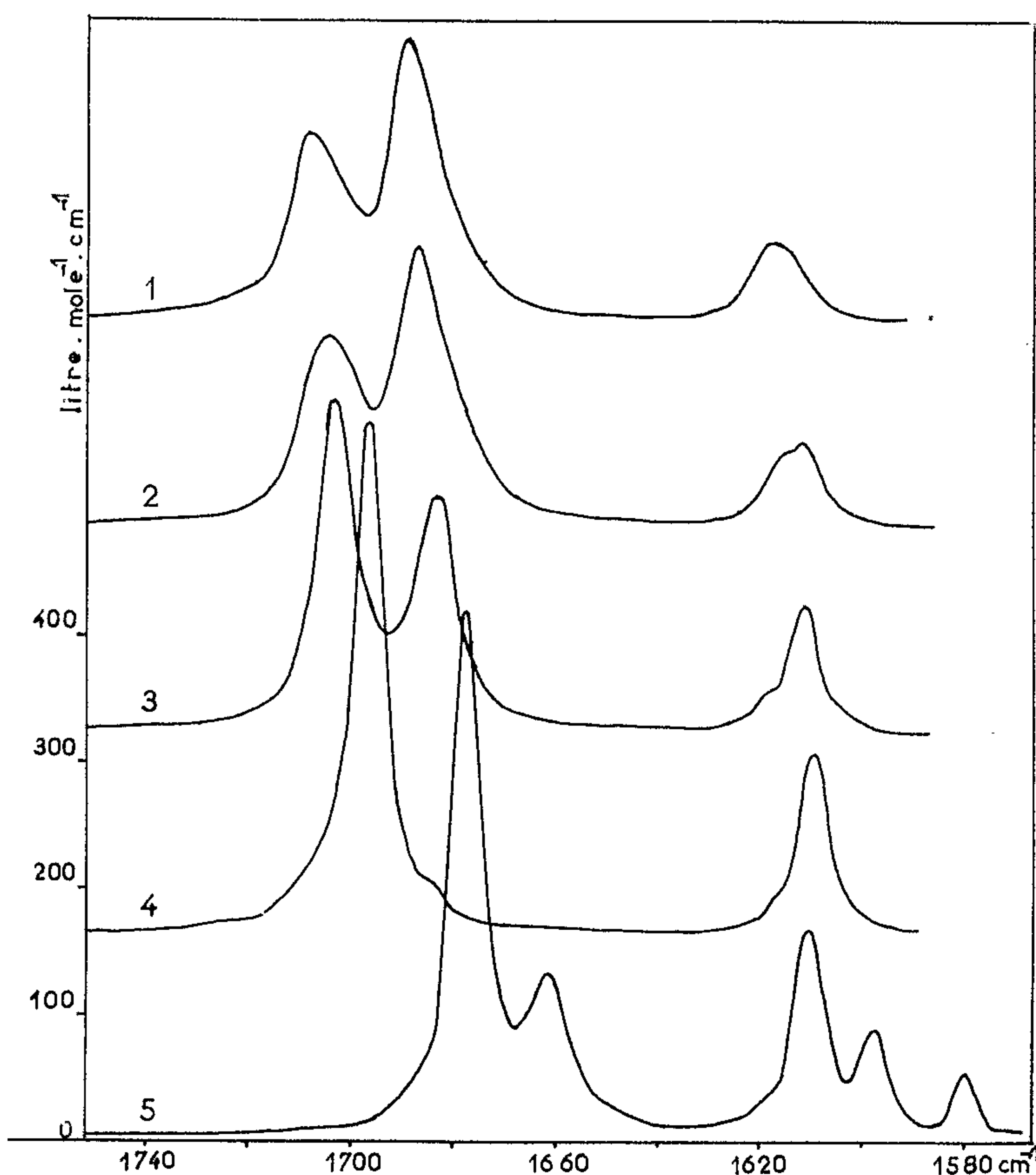


Fig. 1. — Spectres infrarouges des cétones R—CO—CH=CH_2.
1. R = C_2H_5; 2. R = C_3H_7; 3. R = $(CH_3)_2CH$; 4. R = $(CH_3)_3C$; 5. R = C_6H_5.

mation *s*-cis par une augmentation de la polarisation des liaisons considérées.

L'examen du tableau montre que les cétones conjuguées, étudiées ici, font en partie exception aux règles empiriques établies : le coefficient d'extinction moléculaire ε de la bande $\nu_{C=O}$ des composés *s*-cis est particulièrement élevé en raison de l'augmentation de la polarisation des liaisons; la largeur de bande à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ (C=C) des composés *s*-cis est bien plus faible et son intensité beaucoup plus élevée que ne le prévoient les règles empiriques. On vérifie cependant que la différence $\nu_{C=O} - \nu_{C=C}$

de l'isomère *s*-trans reste inférieure à la valeur indiquée par Braude et Timmons ([15]) ou très voisine,, et celle correspondant à l'isomère *s*-cis nettement supérieure (excepté dans le cas de la phénylvinylcétone) à cette valeur.

L'absorption ultraviolette de ces composés dans l'alcool absolu est en accord avec la règle de Woodward. L'encombrement stérique ne modifiant que faiblement la position de la bande de conjugaison, mais influant surtout sur l'intensité de l'absorption, constitue un argument supplémentaire à une délocalisation accentuée de l'électron Π des cétones R—CO—CH=CH_2, et à un déplacement des charges sur les atomes terminaux.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) E. S. Waight et R. L. Erskine, *Steric effect in conjugated systems*, Butterworths, Londres, 1958, p. 73.

(2) Barton et Narayanan, *J. Chem. Soc.* (London), 1958, p. 963.

(3) R. L. Erskine et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.* (London), 1960, p. 3431.

(4) R. Mecke et K. Noack, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 391.

(5) R. Mecke et K. Noack, *Ber. deuts. Chem. Ges.*, 94, 1960, p. 210.

(6) K. Noack et R. Norman Jones, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2201.

(7) K. Noack et R. Norman Jones, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2225.

(8) J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 717.

(9) Mlles M.-L. Josien et A. Lafaix nous ont prodigué des conseils pratiques et théoriques.

(10) C. J. Timmons, B. D. Straughan, W. F. Forbes et R. Shilton, *IVe Congrès International du groupe européen de spectrochimie moléculaire*, Bologne, 1959; *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, 1962, p. 934.

(11) R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Hensler et W. M. Mc Lamore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4223.

(12) S. Archer, W. B. Dickinson et M. J. Unser, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 92.

(13) J. Colonge, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1936, p. 2116.

(14) W. G. Young et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 649.

(15) E. A. Braude et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.* (London), 1955, p. 3766.

(Laboratoire de Chimie organique structurale,
8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

THÉORIE DES SOLIDES. — *Diffusion magnétique cohérente et Raman des phonons par des ions de fer dans le sulfate de zinc hydraté.* Note (*) de MM. **Maurice Papoular** et **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. La diffusion magnétique des phonons dans des cristaux paramagnétiques a donné lieu à des études théoriques récentes [(1), (2), (3)]. Au moyen des résultats obtenus, nous nous proposons d'interpréter des mesures de Rosenberg et Sujak (4) sur la conductivité thermique entre 2 et 22°K de cristaux de $SO_4Zn, 7 H_2O$ contenant des ions Fe^{++} substitués aux ions Zn. En particulier, nous tirerons de ces mesures l'ordre de grandeur du temps de relaxation spin-réseau T_1.

2. Il ressort des résultats de (4) que, pour $15 < T < 22°K$, la conductivité thermique $K_m(T)$ du cristal contenant 0,25 % d'ions Fe^{++} est très voisine de celle, $K_i(T)$, du cristal contenant 5,7 % d'ions diamagnétiques Mg^{++}. De plus, $K_m(T)$ est nettement inférieure à la conductivité $K_0(T)$ du cristal pur dans ce même domaine de température. Or, le libre parcours moyen $\Lambda_i(\omega)$ d'un phonon ω diffusé par des impuretés ponctuelles (diffusion de Rayleigh) est donné par (5)

$$\Lambda_i(\omega) = \frac{4\pi u^4}{\Omega_0} \frac{1}{c(1-c)} \left(\frac{\mu}{\Delta\mu}\right)^2 \frac{1}{\omega^4} = (A_i\omega^4)^{-1}. \quad (1)$$

Ω_0, volume d'une maille élémentaire (ici, $\Omega_0 = 970.10^{-24}$ cm^3); C, concentration atomique d'impuretés; $\Delta\mu/\mu$, écart relatif de masse d'une maille de substitution. $\Delta\mu/\mu$ vaut $14,3.10^{-2}$ pour Mg et $3,1.10^{-2}$ pour Fe. Il est évident, par conséquent, que l'augmentation de résistivité thermique due aux ions Fe^{++} est essentiellement d'origine magnétique, c'est-à-dire due au couplage spin-phonon. Par comparaison avec (1), on doit s'attendre à ce que le libre parcours moyen « magnétique » $\Lambda_m(\omega)$ soit de la forme

$$\Lambda_m(\omega) = (A_m\omega^4)^{-1}, \quad (2)$$

dans le domaine de fréquence qui intervient pour $15 < T < 22°K$.

3. Pour établir la relation (2) et calculer la contribution de la diffusion magnétique à $K_m(T)$, nous ferons les approximations suivantes :

a. On adopte pour les phonons un modèle de Debye isotrope : vitesse du son, u; température de Debye, θ. Nous déterminons ces deux paramètres à partir de mesures de chaleur spécifique $C_p(T)$ effectuées par Barieau et Giauque (6) sur $SO_4Zn, 7 H_2O$ pur. u est d'abord fixé en utilisant l'expression de Debye de $C_v(T) \simeq C_p(T) \sim T^3$ à très basse température; on trouve $u = 2,25.10^5$ cm/s. On peut alors déterminer $\theta(T)$ à température plus élevée

$$\theta(25°K) = 170°K, \quad \theta(30°K) = 170°K, \quad \theta(40°K) = 175°K;$$

nous prendrons : $\theta = 170°K$.

b. On néglige l'influence des impuretés sur le spectre de vibrations du cristal et, en particulier, l'existence de modes localisés.

c. Des mesures de chaleur spécifique ont montré que la séparation $\hbar\omega_e$ des deux niveaux paramagnétiques les plus bas, $|a\rangle$ et $|b\rangle$, équivaut à 4,3°K ([4]). On admettra que, pour $T \lesssim 20°K$, seuls sont appréciablement occupés ces deux niveaux, donc que dans l'intervalle de température qui nous intéresse ici, $15 < T < 22°K$, les fréquences ω utiles sont telles que : $\omega_e < \omega < \omega_{ad}$, $\hbar\omega_{ad}$ étant l'énergie des niveaux paramagnétiques excités $|d\rangle$, par rapport au niveau $|a\rangle$. Dans ces conditions, seuls contribuent à la résistivité thermique, des processus non résonnants de diffusion magnétique des phonons, c'est-à-dire la diffusion cohérente ([3]) (non résonnante) et la diffusion Raman ([2]). On a

$$(3) \qquad \Lambda_m^{-1}(\omega) = \Lambda_c^{-1}(\omega) + \Lambda_R^{-1}(\omega),$$

avec

$$(4) \qquad \left\{ \begin{aligned} \Lambda_c^{-1}(\omega) &= \frac{3n\hbar^2}{8\pi M^2 u^8} \left\{ \left| F_{aa}^{(2)} + \sum_d{}' \frac{2|F_{ad}^{(1)}|^2}{\omega_{ad}} \right|^2 + \left| F_{bb}^{(2)} + \sum_d{}' \frac{2|F_{bd}^{(1)}|^2}{\omega_{bd}} \right|^2 \right\} \omega^4, \\ \Lambda_R^{-1}(\omega) &= \frac{3n\hbar^2}{4\pi M^2 u^8} \left| F_{ba}^{(2)} + \sum_d{}' \frac{2F_{bd}^{(1)} F_{da}^{(1)}}{\omega_{ad}} \right|^2 \omega^4, \end{aligned} \right.$$

n, nombre de centres paramagnétiques par centimètre cube; M, masse de 1 cm³ de cristal (ici $M = 1{,}95\ \text{g/cm}^3$); $\hbar F$, opérateur de couplage spin-phonon dépendant des distances δr de l'ion considéré à certains atomes proches voisins,

$$F^{(1)} = \frac{\partial F}{\partial r}\delta r; \qquad F^{(2)} = \frac{\partial^2 F}{\partial r^2}\partial r^2; \qquad F_{ad}^{(1)} = \langle a | F^{(1)} | d \rangle; \qquad \ldots.$$

Les sommations portent sur les seuls états excités $|d\rangle$. Il résulte de (3) et (4) qu'on a bien $\Lambda_m(\omega) \sim \omega^{-4}$ dans le domaine utile de fréquences.

4. Avant de passer au calcul de $K_m(T)$, il convient de préciser le rôle des processus normaux (N) de diffusion anharmonique. Pour le cristal contenant 5,7 % d'ions Mg, la formule (1) donne : $A_i = 3{,}33 \cdot 10^{-47}$ C. G. S. Nous utiliserons ce résultat successivement dans deux cas extrêmes entre lesquels la comparaison avec les données expérimentales de ([4]) nous permettra de choisir :

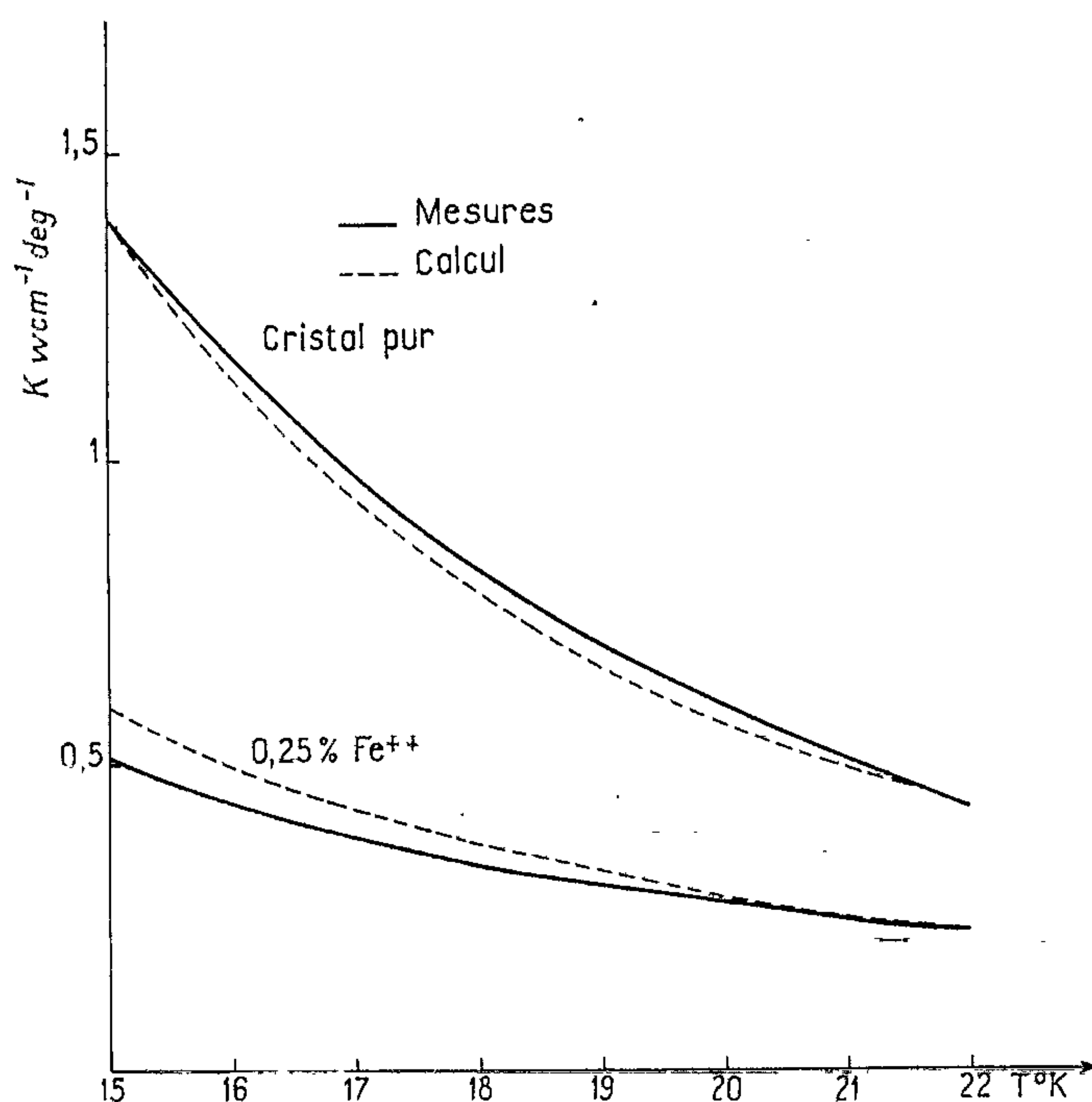
a. Premier cas : N prédominants. — Si le temps de relaxation τ_N dû aux processus normaux est très inférieur à tous les autres temps de relaxation caractéristiques, on montre à partir d'un formalisme établi par Callaway ([5]), que la variation de résistivité thermique $\delta\rho$ due aux impuretés est donnée par

$$\partial\rho(T) = \frac{3}{u^2 C_v(T)} \frac{\displaystyle\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{1}{\tau_i} \frac{e^x x^4\, dx}{(e^x - 1)^2}}{\displaystyle\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x x^4\, dx}{(e^x - 1)^2}} \qquad \left(\tau_i = \frac{A_i}{u}\right).$$

Soit ici $\delta\rho(20^\circ K) = 200\ W^{-1}.cm.deg$ et $\delta\rho\ (T)$ presque indépendant de T. Or l'expérience donne des résultats très différents $\delta\rho\ (20^\circ K) = 2,5\ W^{-1}.cm.deg$ et $\delta\rho\ (T)$ varie linéairement au voisinage de 20°K.

b. Deuxième cas : N *négligeables.* — Dans ce cas, il faut tenir compte explicitement des mécanismes de diffusion qui fixent la résistivité du cristal pur. La courbe correspondante $K_0(T)$ présente son maximum pour $T = 7^\circ K$; de plus, entre 15 et 22°K, elle décroît plus vite que T^3. On admet donc que, dans ce domaine de température, ce sont les processus « Umklapp » (U) qui fixent $K_0(T)$

$$K_0(T) = \frac{k}{2\pi^2 u^2}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \Lambda_u \frac{e^x x^4\, dx}{(e^x - 1)^2}; \qquad \Lambda_u^{-1} = U\omega^2 T^3 e^{-\frac{\theta}{\alpha T}}.$$



En ajustant cette expression de K_0 aux valeurs expérimentales à 15 et à 22°K, on trouve : $U = 0,71.10^{-25}$ C. G. S. et $\alpha = 8,6$ (on doit considérer que l'effet des mécanismes de diffusion résiduels, en particulier la diffusion par les imperfections, se trouve « intégré » dans cette valeur de α). Aux températures intermédiaires entre 15 et 22°K, les valeurs calculées de K_0 coïncident avec l'expérience à 5 % près (*figure*). On montre facilement que K_0 est reliée à K_i, conductivité du cristal contenant Mg, par

$$(5) \qquad \frac{K_0}{K_i} = \frac{\displaystyle\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x x^2\, dx}{(e^x - 1)^2}}{\displaystyle\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x x^2\, dx}{(e^x - 1)^2(1 + \gamma_i x^2)}}; \qquad \gamma_i = A_i \frac{e^{\frac{\theta}{\alpha T}}}{UT^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^2.$$

Pour $T = 22°K$, on trouve : $K_i = 0{,}164\ W.cm^{-1}.deg^{-1}$, au lieu de 0,2 expérimentalement. Cet écart de 18 % pouvant être attribué, du moins en grande partie, à la qualité variable des cristaux utilisés ([4]), on concluera que les processus N peuvent être négligés en première approximation, pour $T \simeq 20°K$.

5. Appliquons ce résultat au cristal paramagnétique contenant 0,25 % d'ions Fe^{++}. $K_m(T)$ est aussi donnée par la formule (5) à condition d'y remplacer K_i, γ_i, A_i, par K_m, γ_m, A_m [A_m étant fourni par (2), (3) et (4)]. Pour $T = 22°K$, l'expérience donne $K_m = 0{,}23\ W.cm^{-1}.deg^{-1}$, d'où l'on tire $A_m = 1{,}04.10^{-47}$ C. G. S. On peut alors évaluer l'ordre de grandeur ([2]) du temps T_1 de relaxation spin-réseau-(Raman). Si dans la formule (3) on admet que les contributions des processus cohérent et Raman sont équivalentes, on trouve $T_1(20°K) \simeq 10^{-12}$ s. Cette valeur n'est en fait qu'une limite inférieure, car il ressort de (4) que Λ_R est supérieur, ou au moins égal, à Λ_c. La faible valeur de T_1 pour des ions d^6 dans un environnement orthorhombique est signalée dans la littérature; elle reflète ici l'intensité particulière du couplage spin-phonon, donc l'importance de la résistivité thermique introduite par un petit nombre d'ions Fe^{++}.

A partir de $\gamma_m(22°K)$, on obtient $\gamma_m(T)$, donc $K_m(T)$ dans l'intervalle $15 < T < 22°K$. Les valeurs ainsi calculées sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales. L'écart maximal est de 16 % pour $T = 15°K$ (*figure*).

En résumé, les expériences de Rosenberg et Sujak mettent en évidence le rôle des processus cohérent et Raman dans la diffusion magnétique des phonons.

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3653.
([2]) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1721.
([3]) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 393.
([4]) H. M. ROSENBERG et B. SUJAK, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 1299. Ce travail a fait l'objet d'une interprétation théorique différente de la nôtre par R. ORBACH, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 1303.
([5]) J. CALLAWAY, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1046; 120, 1960, p. 1149.
([6]) R. BARIEAU et W. F. GIAUQUE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5676.

(*Institut d'Électronique*, B. P. nº 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de la plasticité du protoxyde de fer.* Note (*) de MM. **Gérard Vagnard**, **Jack Manenc** et **Jacques Benard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le protoxyde de fer est plastique dès la température ambiante. Les plans de glissement sont les plans { 110 }. Leurs traces peuvent être observées après des déformations effectuées à des températures inférieures à 700°C.

Les résultats d'une étude préliminaire ont été exposés dans une Note précédente (1). Ils montrent l'existence d'une certaine plasticité à chaud pour le protoxyde de fer.

Les dislocations visibles après une déformation aux températures supérieures à 700°C sont cependant réarrangées et ont tendance à former des parois. Le réarrangement est peu marqué si la température de déformation est inférieure, comme le montre la figure 1 qui correspond à un échantillon polycristallin, préparé par frittage sous pression (2), et déformé à 650°C en compression. Les dislocations résiduelles sont restées dans leurs plans de glissement dont les traces sont visibles et ont des orientations différentes d'un grain à l'autre. La structure polycristalline d'un tel échantillon rend très difficile l'identification de ces plans. Elle ne peut être obtenue avec certitude qu'à l'aide de grains cristallins dont on peut repérer l'orientation.

Nous avons donc préparé de gros cristaux. Ils se présentent sous forme de plaquettes de 3 à 4 mm de côté et de 1 mm d'épaisseur. Leur perfection est vérifiée par la diffraction des rayons X (3). Les cristaux sélectionnés comportent une désorientation inférieure à 1 mn d'arc. Cette perfection permet d'obtenir des faces de clivage bien planes. Elles sont le plus souvent voisines d'un plan { 100 } de la maille cristalline.

Plasticité du protoxyde à basse température. — Le protoxyde est légèrement plastique à la température ambiante. On peut y produire en effet des empreintes de dureté.

La figure 2 montre une empreinte effectuée à l'aide d'une machine Vickers sous une charge de 200 g, sur une face { 100 } d'un monocristal saturé en fer à 1 270°C et trempé à l'air. La dureté est de l'ordre de 380 kg/mm². L'empreinte est bien formée. On trouve cependant souvent une fissuration à son voisinage. Les dislocations sont rendues visibles par une précipitation locale de magnétite à 250°C [(1), (3), (4)].

Les bandes de glissement forment quatre systèmes de lignes à 45° les unes des autres. Ce sont les traces des plans { 110 }. Cette famille de plans de glissement a été trouvée pour des oxydes de même structure (5). Nous n'avons pas encore réussi à déformer un monocristal en compression à la température ambiante. La rupture s'est toujours produite prématurément

par suite du manque de parallélisme des faces et de l'hétérogénéité des contraintes.

Plasticité du protoxyde au-dessus de 570°C. — Des échantillons monocristallins sont taillés parallèlement aux plans { 100 }. Ils sont déformés en compression à 600, 650, 700 et 800°C sous vide puis soumis à un traite-



Fig. 1. — Échantillon polycristallin déformé en compression : bandes de glissement. (G × 200.)

ment de revenu (30 mn à 250°C sous ampoule vidée et scellée, destiné à décorer les dislocations).

Aspect micrographique. — Les dislocations après une déformation à 600 ou 650°C sont alignées sur les traces des plans de glissement. La figure 3 montre de telles lignes pour un échantillon ayant subi une réduction

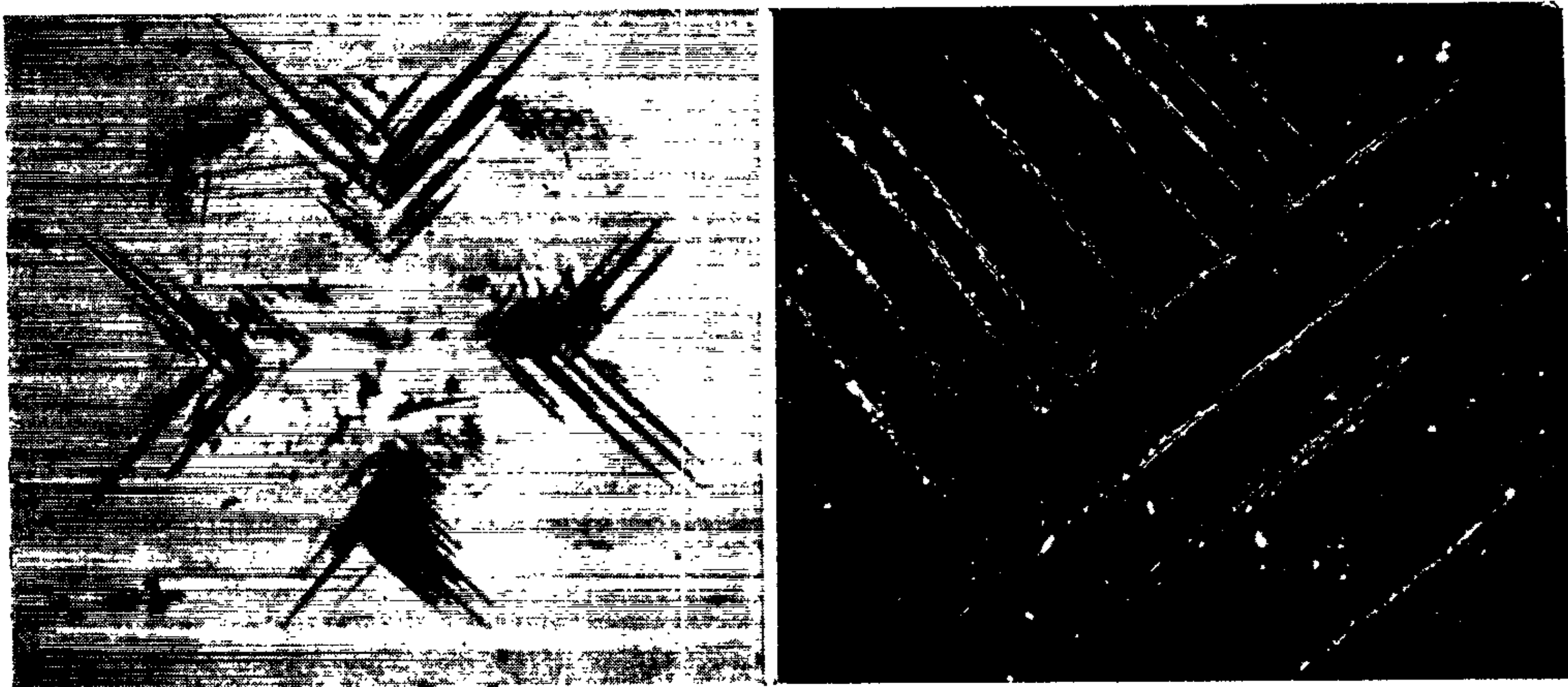


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Bandes de glissement autour d'une empreinte de dureté sur une face { 100 }. (G × 300.)

Fig. 3. — Bandes de glissement : cristal déformé en compression à 650°C. (G × 125.)

d'épaisseur de 20 %. L'observation sur deux faces non parallèles permet de dire que les plans de glissement sont les plans { 110 }. La détermination de la direction de glissement n'est pas possible par cette méthode. Elle est sans doute parallèle à l'une des directions ⟨ 110 ⟩ comme pour les autres cristaux dont la structure est du type NaCl.

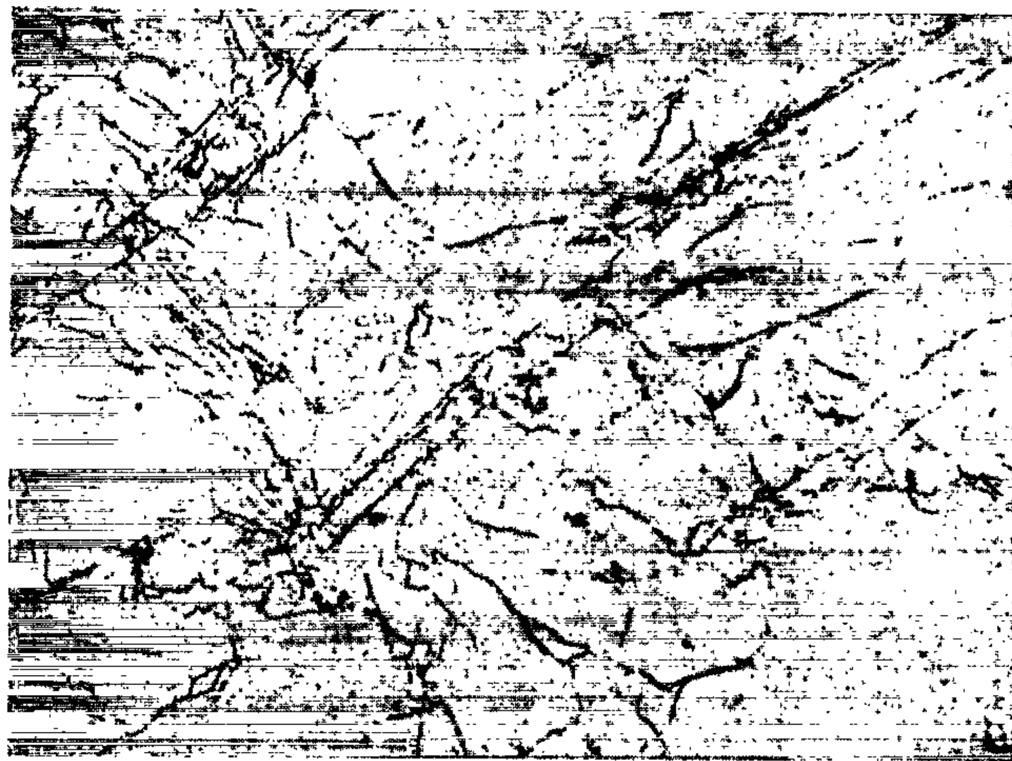


Fig. 4. — Dislocations résiduelles après déformation d'un cristal en compression à 700°C. (G × 200.)

Les dislocations se réarrangent à 700 et 800°C pendant la durée même de l'essai. On trouve des restes de bandes de glissement et des bouts de parois de polygonisation. La figure 4 montre cet aspect pour un cristal déformé de 25 % à 700°C, la figure 5 pour un cristal déformé de la même quantité à 800°C.

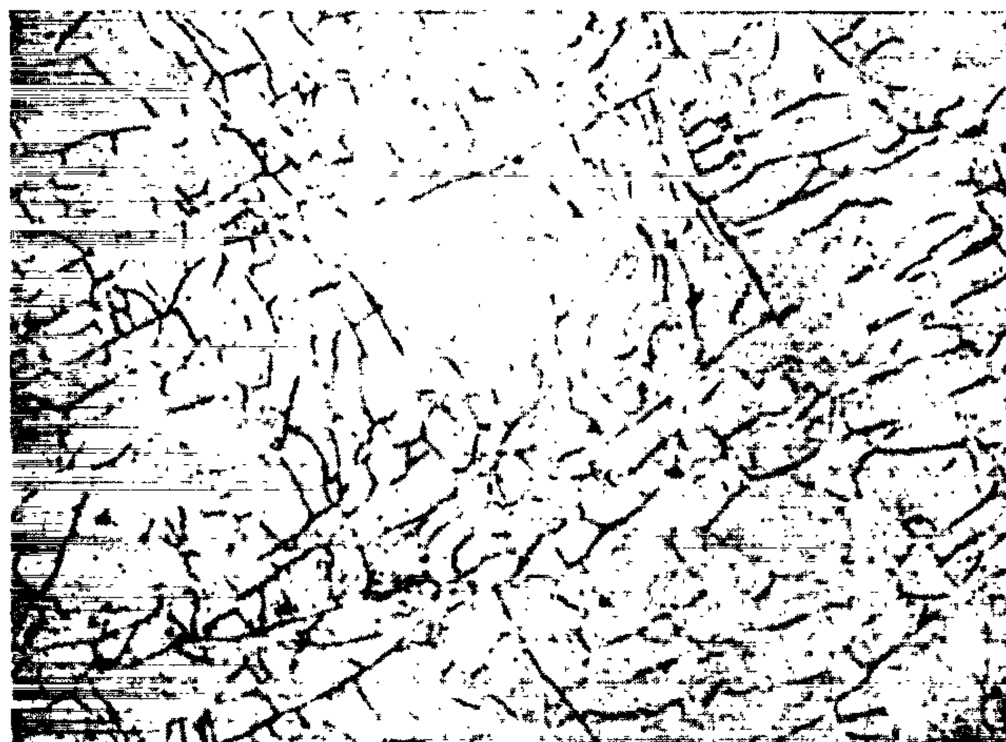


Fig. 5. — Dislocations résiduelles après déformation d'un cristal en compression à 800°C. (G × 400.)

Le réarrangement rapide des dislocations peut être l'indice d'une diffusion de l'oxygène aux températures supérieures à 700°C. Les dislocations coins, en effet, ne peuvent diffuser hors de leur plan de glissement que par l'apport de lacunes ou d'interstitiels des deux sortes d'atomes. Le mécanisme faisant appel aux lacunes est le plus vraisemblable. Il rend possible la diffusion de l'oxygène. Celle-ci est cependant beaucoup plus lente que celle du fer. On suit l'évolution des arrangements de dislocations en déformant un cristal à 650°C, puis en lui faisant subir des traitements successifs de recuit. La figure 6 montre un aspect intermédiaire de l'évolution des lignes de glissement (1 h à 1080°C), cette figure est semblable aux figures obtenues à l'aide d'alliages Fe-Si ([6]).

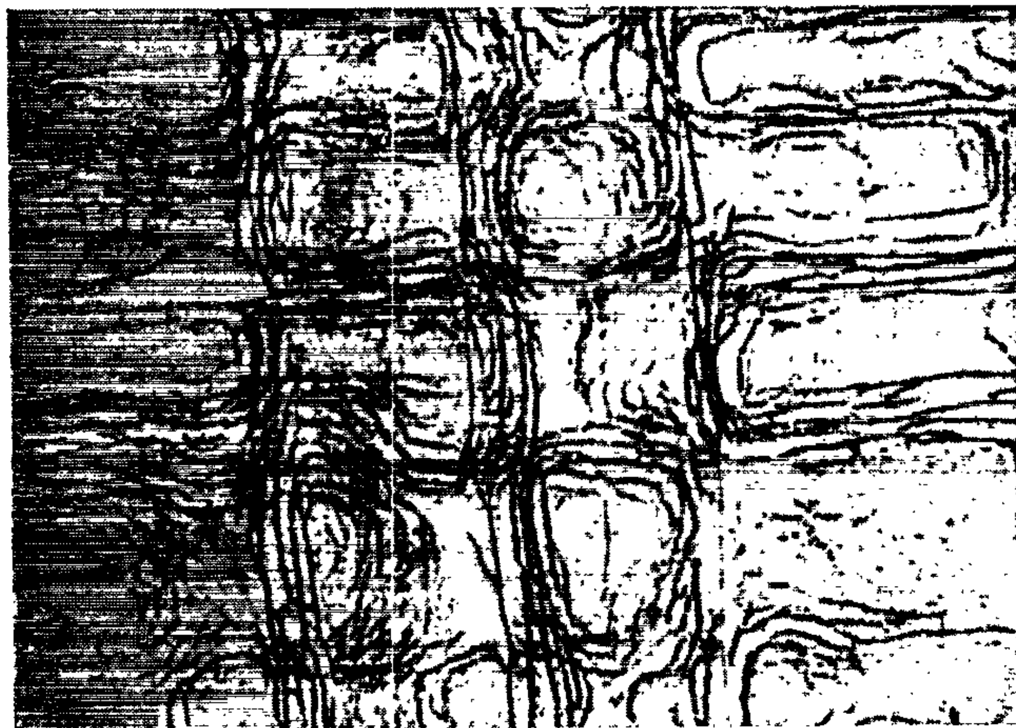


Fig. 6. — Réarrangement des dislocations : cristal déformé à 650°C puis recuit (1080°C, 1 h). (G × 400.)

Conclusion. — Le protoxyde de fer est légèrement plastique à la température ambiante. Les lignes de glissement comme celles qu'on observe après une déformation à 650°C, sont les traces des plans { 110 } du réseau. Les dislocations résiduelles diffusent hors de leur plan de glissement si la température de déformation est supérieure à 700°C. On peut donc supposer une légère diffusion des ions oxygène dans le réseau au-dessus de cette température.

(*) Séance du 10 juin 1963.

([1]) G. Vagnard et J. Manenc, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 104.
([2]) G. Vagnard et J. Manenc, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1983.
([3]) G. Vagnard et J. Manenc, *Revue de Métallurgie*, 1963 (sous presse).
([4]) R. Collongues et G. Chaudron, *Revue de Métallurgie*, 49, 1952, p. 699.
([5]) E. R. Parker, J. A. Pask, J. Washburn, A. E. Gorum et W. Luhman, *J. Metals*, 10, 1958, p. 351.
([6]) W. G. Hibbard et C. G. Dunn, *Creep and Recovery A. S. M.*, Cleveland Ohio, 1957.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Interprétation des formes cristallines de la variété hexagonale, non centrosymétrique de l'iodure de guanidine.* Note (*) de MM. **Robert Cadoret** et **Jean-Claude Monier**, présentée par M. Jean Wyart.

La morphologie et l'orientation des formes mérièdres de l'iodure de guanidine par rapport à la structure ont été indiquées dans une Note précédente ([1]). L'application de la théorie de Hartman et Perdock ([2]) nous a permis d'obtenir les terminaisons structurales des faces cristallines que nous utilisons pour donner une interprétation du faciès hémièdre.

La maille de l'iodure de guanidine est hexagonale et le groupe spatial $P6_3\,mc$. Les positions atomiques, selon Theilacker ([3]), sont groupées dans le tableau I. Les positions des azotes n'y sont pas figurées, les groupements $C(NH_2)_3$ étant repérés par le carbone.

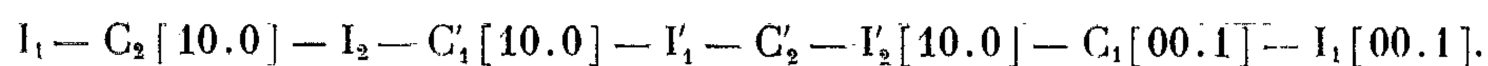
TABLEAU I.

Positions atomiques.

Iodes.			Carbones.		
I_1.	(0, 0, z)	$z = +0,090$	C_1.	(2/3, 1/3, z)	$z = +0,110$
I'_1.	(0, 0, z)	0,590	C'_1.	(1/3, 2/3, z)	0,610
I_2.	(2/3, 1/3, z)	0,410	C_2.	(1/3, 2/3, z)	0,324
I'_2.	(1/3, 2/3, z)	0,910	C'_2.	(2/3, 1/3, z)	0,824

La structure peut être divisée en tranches parallèles aux bases contenant chacune trois (PBC) de directions [10.0], [01.0] et [11.0]. Dans chacun de ces (PBC), une chaîne $I_1 — C_1$ ou $I'_1 — C'_1$ est reliée à une chaîne $I'_2 — C'_2$ ou $I_2 — C_2$ par les doubles liaisons $I'_1\,C_2 = 5{,}29$ Å et $I_2\,C'_1 = 4{,}83$ Å. Ces chaînes sont de deux types différents, l'une est formée par les liaisons $I'_1\,C'_1 = 4{,}16$ Å, l'autre par les liaisons $I_2C_2 = 4{,}28$ Å.

Parallèlement aux faces de prisme se manifestent également des tranches de ces (PBC). Dans chacune d'elles les ions d'iode et guanidonium sont liés par une autre chaîne (PBC) de direction [00.1], qui est constituée de la manière suivante :



$$I_1 — C_2\,[10.0] — I_2 — C'_1\,[10.0] — I'_1 — C'_2 — I'_2\,[10.0] — C_1\,[00.1] — I_1\,[00.1].$$

Les bases et les faces de prisme, respectivement parallèles à trois et à deux vecteurs (PBC), remplissent toutes les conditions pour être des faces F de Hartman et Perdock. Les pyramides $\{hoi\bar{l}\}$ sont des faces S_1, S_2, S_3 ou S_4.

L'adjonction d'une tranche sur une face F se fera d'autant plus rapidement, que l'énergie d'interaction entre les ions de la tranche ajoutée et ceux du cristal sera plus élevée. Cette énergie, calculée à l'aide de la méthode de Madelung ([4]) adaptée par Hartman ([5]), présente une valeur beaucoup plus élevée pour les faces de prisme : $E = -14{,}3$ kcal/Mole, que pour celle

des bases : E = —4,7 kcal/Mole. Ceci explique la faible croissance normale de (00.1) et $(00.\bar{1})$ par rapport aux faces $\{10\bar{1}0\}$. D'autre part, la différence de polarisation des ions en surface peut diminuer la croissance normale d'une base par rapport à l'autre, selon la théorie de Kern et Monier [6], mais ne peut pas intervenir sur leur développement relatif. C'est la raison des formes tabulaires obtenues par cristallisation en milieu pur.

Les calculs énergétiques ont été effectués en plaçant la charge des groupements $C(NH_2)_3$ sur les carbones correspondants, puis en ajoutant un terme de correction déterminé avec 1/3 de charge sur chacun des azotes. L'énergie de réseau ainsi trouvée est E = — 125 kcal/Mole.

Les résultats expérimentaux nous ont montré que l'apparition des pyramides $\{hoi\bar{l}\}$ était due à l'influence des solvants utilisés. L'absence ou le faible développement des pyramides $\{hoil\}$ proviendrait donc d'une adsorption moins importante sur les formes $\{hoil\}$, que sur les formes complémentaires $\{hoi\bar{l}\}$. Cependant, la dissymétrie de la structure superficielle de deux formes mérièdres complémentaires n'apparaît pas aussi simplement que dans les composés du type blende par exemple. Aussi, l'avons-nous recherchée dans les différents termes composant l'énergie de surface par maille.

D'une manière générale, on peut considérer un cristal limité par une face (hkl) comme provenant de la séparation d'un cristal en deux parties égales : l'une, I, terminée par une face (hkl) correspond au cristal, l'autre, II, terminée par une face $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ est rejetée à l'infini. Le travail nécessaire pour produire cette séparation est, par définition, le double de l'énergie de surface. Par maille élémentaire de (hkl), ce travail $W(hkl)$ sera égal à la somme des quatre termes suivants :

Wa-c (hkl), énergie d'interaction entre anions partie I et cations partie II;

Wc-a (hkl), énergie d'interaction entre cations partie I et anions partie II;

Wa-a (hkl), énergie d'interaction entre anions partie I et anions partie II;

Wc-c (hkl), énergie d'interaction entre cations partie I et cations partie II.

On peut définir de la même manière $W(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ comme la somme de

$$W(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = W_{a\text{-}c}(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) + W_{c\text{-}a}(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) + W_{a\text{-}a}(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) + W_{c\text{-}c}(\bar{h}\bar{k}\bar{l}).$$

Si (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ appartiennent à deux formes mérièdres complémentaires d'un cristal non centrosymétrique, nous aurons

$$W_{a\text{-}c}(hkl) \neq W_{a\text{-}c}(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), \quad W_{c\text{-}a}(hkl) \neq W_{c\text{-}a}(\bar{h}\bar{k}\bar{l});$$
$$W_{a\text{-}c}(hkl) = W_{c\text{-}a}(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), \quad W_{c\text{-}a}(hkl) = W_{a\text{-}c}(\bar{h}\bar{k}\bar{l});$$
$$W_{a\text{-}a}(hkl) = W_{a\text{-}a}(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), \quad W_{c\text{-}c}(hkl) = W_{c\text{-}c}(\bar{h}\bar{k}\bar{l});$$
$$W(hkl) = W(\bar{h}\bar{k}\bar{l}).$$

Chacune de ces énergies est en fait constituée de termes, dont les plus importants proviennent de l'énergie d'interaction des ions situés en surface, ou à une faible distance de celle-ci, dans la partie I et dans la partie II. L'entourage des ions proches de la surface sera ainsi d'autant plus différent de celui qu'ils admettent à l'intérieur du cristal, que les valeurs de | Wa-c + Wa-a | pour les anions, et | Wc-a + Wc-c | pour les cations, seront plus élevées. Par conséquent, la plus ou moins grande importance de la polarisation des ions en surface dépendra non seulement de leur polarisabilité, mais aussi de la valeur absolue de | Wa-c + Wa-a | pour les anions, et de | Wc-a + Wc-c | pour les cations.

Ces valeurs ont été calculées pour chacune des formes présentées par l'iodure de guanidine, en se limitant à l'énergie d'interaction entre les ions d'un (PBC) de direction ⟨10.0⟩ et des huit (PBC) voisins de même direction. Les résultats sont groupés dans le tableau II et donnés en $e^2.\text{Å}^{-1}$.

TABLEAU II.

	Indice des faces.				
	Wa-c + Wa-a $l > 0$.	Wc-a + Wc-c $l > 0$.	Wa-c + Wa-a $l < 0$.	Wc-a + Wc-c $l < 0$.	W $l > 0$ ou $l < 0$.
$h = 0$, $k = 0$, $\lvert l \rvert = 1$....	−0,21	+0,16	+0,02	−0,07	−0,05
$h = 1$, $k = 0$, $\lvert l \rvert = 0$....	−0,14	−0,01	−0,14	−0,01	−0,15
$h = 1$, $k = 0$, $\lvert l \rvert = 1$....	−0,17	−0,01	+0,06	−0,24	−0,18
$h = 1$, $k = 0$, $\lvert l \rvert = 2$....	−0,39	+0,16	+0,08	−0,31	−0,23
$h = 1$, $k = 0$, $\lvert l \rvert = 3$....	−0,61	+0,33	+0,10	−0,38	−0,28
$h = 1$, $k = 0$, $\lvert l \rvert = 4$....	−0,82	+0,39	+0,12	−0,45	−0,33

La valeur de | Wc-a + Wc-c | est sensiblement la même pour deux formes mériédres complémentaires. Celle de | Wa-c + Wa-a | est différente, et le rapport [Wa-c (*hoil*) + Wa-a (*hoil*)/Wa-c (*hoil*) + Wa-a (*hoil*)] croît avec $|l|$. La polarisabilité des iodes étant élevée ($\alpha = 7{,}60.10^{-24}$ cm³), l'influence de leur polarisation en surface devrait abaisser l'énergie de surface d'une pyramide { *hoil* }, et ainsi favoriser son développement par rapport à celui de la pyramide complémentaire { $hoi\bar{l}$ }. En solution, c'est le phénomène inverse qui se produit. On peut l'expliquer de deux façons :

Si l'on admet que l'adsorption des molécules dipolaires des solvants utilisés se fait sur les formes qui présentent le potentiel, donc l'énergie, de surface la plus élevée, de deux formes mériédres complémentaires { *hoil* } et { $hoi\bar{l}$ } la plus développée sera bien { $hoi\bar{l}$ }.

On obtiendra le même résultat en supposant que la solvatation se fait principalement par interaction des dipôles, avec les groupements $C(NH_2)_3$. Dans ce cas, en effet, l'adsorption sera d'autant plus importante que : 1° l'entourage en anions de ces groupements sera plus incomplet par rapport à celui qui existe à l'intérieur du cristal, c'est-à-dire que la somme Wc-a + Wc-c sera plus négative; 2° l'énergie d'interaction entre les ions du cristal et les molécules dipolaires sera plus élevée; donc que la somme

Wc-a $(hoi\bar{l})$ + Wa-a $(hoi\bar{l})$ sera plus négative. Ce que nous avons, puisque

$$\text{Wc-a}(hoi\bar{l}) + \text{Wa-a}(hoi\bar{l}) = \text{Wa-}c(hoil) + \text{Wa-a}(hoil).$$

D'autre part, la probabilité d'apparition sur un germe décroît, selon Hartman et Perdock (²) d'une face de type S_1 à une face de type S_4. C'est pourquoi on n'obtient les pyramides $\{10\bar{1}\bar{2}\}$, $\{10\bar{1}\bar{3}\}$ et $\{10\bar{1}\bar{4}\}$ que par la méthode des oscillations de température, qui produit une légère décroissance convexe faisant apparaître ces faces sur le cristal.

La présence de $\{10\bar{1}1\}$ dans l'acétone et l'acétonitrile peut s'expliquer par le fait que : 1° la dissymétrie qui existe entre les différents termes qui composent l'énergie de surface de deux pyramides complémentaires, est la plus faible pour $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}\bar{1}\}$; 2° le moment dipolaire de ces deux solvants ($\mu = 2{,}84.10^{-18}$ D pour l'acétone et $\mu = 3{,}94.10^{-18}$ D pour l'acétonitrile) est supérieur à celui des autres solvants utilisés ($\mu = 1{,}84.10^{-18}$ D pour l'eau, $\mu = 1{,}66.10^{-18}$ D pour l'alcool éthylique et l'alcool n-propylique).

(*) Séance du 10 juin 1963.

(¹) R. Cadoret et J.-C. Monier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5110.

(²) P. Hartman et W. Perdock, *Acta cryst.*, 8, 1955, p. 49, 521 et 525.

(³) W. Theilacker, *Zeitschr. Krist.*, 90, 1935, p. 51.

(⁴) E. Madelung, *Phys. Zeitschr.*, 19, 1918, p. 524.

(⁵) P. Hartman, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 569.

(⁶) Kern et Monier, *Bull. Soc. franç. Min.*, 78, 1955, p. 585; 79, 1956, p. 129 et 495.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences de Caen.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude cristallographique du gallate de lithium et de sa solution solide avec l'aluminate.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Joubert, Michel Brunel, Alex Waintal** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

Le gallate de lithium, Ga_5LiO_8 est isomorphe des aluminates et ferrites correspondants. Comme ces derniers, il existe sous deux formes : une forme désordonnée à haute température, une forme ordonnée à basse température. Le point de transition est situé à 1140°C. L'étude de la solution solide $Ga_{5x}Al_{5-5x}LiO_8$ montre une très forte préférence du gallium pour les sites tétraédriques.

H. Hahn et U. Theune [1] signalent l'existence du composé Ga_5LiO_8 et le décrivent, sans autres précisions, comme un spinelle inverse. Ce composé se prépare facilement en décomposant à 500°C le mélange des nitrates. Les oxydes obtenus sont ensuite calcinés à 1050°C pendant une dizaine d'heures. Un recuit prolongé à cette température (100 à 200 h) améliore très notablement son état de cristallisation.

Pour un échantillon préparé dans ces conditions, l'étude cristallographique montre que si les réflexions les plus fortes sont bien caractéristiques d'une maille de type spinelle ($F\,d\,3\,m$) de nombreuses réflexions plus faibles permettent de mettre en évidence une maille cubique simple. La seule extinction observée : $00l$ n'existent qu'avec $l = 4\,n$ conduit au groupe $P\,4_3\,32$ ou $P\,4_1\,32$ avec quatre unités Ga_5LiO_8 par maille. L'étude des intensités montre qu'on a comme dans les aluminates et ferrites correspondants [2] une surstructure du type 1/3 entre le lithium et le gallium sur les sites octaédriques.

La répartition atomique dans le groupe $P\,4_3\,32$ est la suivante :

4 Li en 4 (b);
12 Ga en 12 (d) avec $x \sim 3/8$;
8 Ga en 8 (c) avec $x \sim 0$;
8 O en 8 (c) avec $x \sim 3/8$;
24 O en 24 (e) avec $x = y \sim 1/8$ et $z \sim 3/8$.

A haute température cette surstructure disparaît. La température de transition entre la forme ordonnée et désordonnée est de $1140° \pm 5$. La détermination en a été effectuée par analyse thermique différentielle.

La forme désordonnée haute température est trempable. Pour cette dernière forme l'étude des intensités montre que la totalité du lithium reste sur les sites octaédriques [3].

La maille du produit ordonné est $a = 8{,}203$ Å.

La maille du produit désordonné est $a = 8{,}211$ Å.

Le tableau I donne le dépouillement d'un diffractogramme de gallate de lithium ordonné effectué avec la longueur d'onde du cuivre.

TABLEAU I.

hkl.	I_{obs}.	d_{obs}.	*hkl*.	I_{obs}.	d_{obs}.
110	7	5,91	520 / 432	2,5	1,527
111	1	4,80	521	3,5	1,502
210	13	3,71	404	15	1,454
211	10	3,38	522 / 441	1	1,432
220	36	2,92	530 / 433	1,5	1,411
221	1	2,76	531	Traces	1,389
310	4	2,61	442	»	1,367
311	100	2,49	610	1	1,352
222	4	2,36	611 / 532	2	1,334
320	3	2,29	620	5	1,300
321	2	2,20	621 / 540 / 443	1	1,284
400	13	2,06	541	1	1,265
410 / 322	1	1,998	533	10	1,253
411 / 330	1,5	1,940	622	3	1,239
313	Traces	1,887	630 / 542	1	1,225
420	»	1,841	631	1	1,211
421	4	1,797	444	2	1,188
332	Traces	1,754	632	1	1,174
422	14	1,680	710 / 550 / 543	1	1,162
430	1	1,646			
510 / 431	1	1,613			
511 / 333	30	1,584			

Solution solide gallate de lithium-aluminate de lithium. — Les échantillons correspondants à la formule générale $Ga_{5x}Al_{5-5x}LiO_8$ ont été préparés de la même manière que le gallate (calcination prolongée à 1050°C). Dans ces

TABLEAU II.

x.	Sites octaédriques.	Sites tétraédriques.	Mailles (Å).
0	Al_3 Li	Al_2	7,909
0,1	Al_3 Li	$Al_{1,50}Ga_{0,50}$	7,941
0,2	Al_3 Li	$Al_{1,00}Ga_{1,00}$	7,972
0,3	$Al_{2,95}Ga_{0,50}$ Li	$Al_{0,55}Ga_{1,45}$	8,005
0,4	$Al_{2,80}Ga_{0,20}$ Li	$Al_{0,20}Ga_{1,80}$	8,034
0,5	$Al_{2,40}Ga_{0,60}$ Li	$Al_{0,10}Ga_{1,90}$	8,070
0,6	$Al_{1,95}Ga_{1,05}$ Li	$Al_{0,05}Ga_{1,95}$	8,086
0,7	$Al_{1,50}Ga_{1,50}$ Li	Ga_2	8,121
0,8	Al Ga_2 Li	Ga_2	8,145
0,9	$Al_{0,50}Ga_{2,50}$ Li	Ga_2	8,175
1,0	Ga_3 Li	Ga_2	8,203

conditions on observe dans tout le domaine de la solution solide ($0 < x < 1$) une phase unique correspondant au spinelle ordonné. L'étude des diagrammes montre que, quel que soit la concentration en aluminium, la totalité du lithium reste sur les sites octaédriques [3].

On constate d'autre part une très nette préférence du gallium pour les sites tétraédriques.

Le tableau II donne la répartition atomique pour les différents termes de la solution solide en même temps que les mailles. L'étude de cette répartition a été effectuée à l'aide des méthodes décrites par E. F. Bertaut [[6], [7]] pour l'étude des ferrites spinelles.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) H. Hahn et U. Theune, *Naturwiss.*, 44, 1957, p. 32-33.

(2) P. B. Braun, *Nature*, 170, 1952, p. 1123.

(3) Certains auteurs [(4), (5)] admettent que, dans le cas de l'aluminate de lithium, une proportion non négligeable de lithium se trouve sur les sites tétraédriques. A partir d'un échantillon très bien cristallisé et longuement recuit à 900°C nous n'avons pu mettre en évidence de lithium tétraédrique.

(4) R. L. Harvey, I. J. Hegyi et H. W. Levereuz, *R. C. A. Review*, 2, 1950, p. 321.

(5) E. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 586.

(6) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.

(7) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 88.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Effet Zeeman de deux raies fines du sulfate de chrome et de guanidinium hexahydraté.* Note (*) de Mmes **Françoise Martin-Brunetière** et **Lucienne Couture**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons étudié la décomposition de deux raies fines de la région rouge du spectre par effet Zeeman. Nous en avons déduit les facteurs de décomposition spectroscopique du niveau de base et du niveau excité ainsi que le dédoublement du niveau de base par le champ cristallin seul.

Dans un article précédent, nous avons étudié le spectre d'absorption optique d'un cristal de sulfate de chrome et de guanidinium hexahydraté, de formule $C(NH_2)_3^+ Cr^{3+} (SO_4)_2^{2-}, 6H_2O$ [1]. Dans cet article, nous nous proposons de donner les résultats de l'effet Zeeman des deux raies fines R ($14\,111$ cm^{-1}) et R' ($14\,130$ cm^{-1}) d'égale intensité qui se trouvent dans la région rouge du spectre. Nous avons travaillé dans le dixième ordre d'un spectrographe à réseau, avec une dispersion de 1,6 cm^{-1}/mm. Les températures utilisées sont de 20, 4 et 1,7°K. La source de lumière est une lampe à arc au zirconium; un prisme de Wollaston décompose le faisceau émergent du cristal suivant ses deux polarisations. Le champ magnétique (valeur maximale utilisée : 41 000 gauss), est produit par le grand électroaimant de Bellevue. Pour une direction de l'axe A_3 du cristal parallèle au champ magnétique H, les raies R et R' se séparent chacune en six composantes, dont les polarisations $E_{\parallel}$, $E_{\perp}$, les nombres d'onde σ, et les intensités relatives I sont relevés dans les deuxième, troisième et quatrième colonnes du tableau I.

Pour une direction de A_3 perpendiculaire à H, R et R' se décomposent en quatre raies.

Pour un sel dilué (Cr/Al = 2 et 5 %), la séparation δ des deux doublets de Kramers, provenant du niveau de base $^4A_2$, quand l'ion Cr^{3+} est placé dans un champ cristallin presque cubique ayant une composante ternaire, a été étudiée en résonance paramagnétique [(2), (3)] : le spectre est interprété comme étant formé de la superposition de deux spectres d'absorption (soient six raies), dus à des ions Cr^{3+} occupant des sites différents dans la maille. L'intensité des raies de l'un des spectres est le double de celle des raies de l'autre, ce qui concorde bien avec les données des rayons X [4] sur le sel isomorphe de gallium.

Une extrapolation jusqu'à 20°K des résultats de résonance paramagnétique conduirait, pour les deux familles d'ions, à respectivement :

$$\delta = 0,18 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \delta = 0,23 \text{ cm}^{-1}.$$

Le facteur de séparation spectroscopique g_{II} est donné comme étant isotrope et égal à 1,97.

Pour le sel dont nous nous occupons, δ n'est calculable que dans le cas où toutes les composantes sont bien séparées, c'est-à-dire où A_3 est paral-

lèle à H. D'après le schéma de transition, relatif à A_3 parallèle à H (*fig.* 1), nous voyons que nous pouvons mesurer δ comme étant égal à la différence de fréquence entre le milieu des deux raies centrales et le milieu des deux raies adjacentes encadrant les premières. Cette estimation est valable si l'écartement des niveaux varie linéairement en fonction de H; ce que nous avons vérifié en effectuant une série d'expériences d'effet Zeeman avec des valeurs différentes du champ magnétique. Nous trouvons, pour la raie R, $\delta(\text{R}) = 0{,}13\ \text{cm}^{-1}$ et, pour la raie R′, $\delta(\text{R}') = 0{,}17\ \text{cm}^{-1}$; nous constatons que ces résultats ne concordent pas avec ceux de résonance paramagnétique.

TABLEAU I.

$T = 20^\circ K$, $A_3//H$.

		σ (cm⁻¹).	I.		2y (cm⁻¹).	2x (cm⁻¹).	δ (cm⁻¹).	g_B	g_E.
R	$E//A_3$...	14 106,69	0,5	$\nu_0-(y+x)$	3,31	5,32	0,13	1,96	3,14
		08,85	2,5	$\nu_0-(3y-x)+\delta$					
		10,02	3	ν_0+y-x					
		12,03	3	$\nu_0-(y-x)$					
		13,46	3,5	$\nu_0+(3y-x)+\delta$					
		15,36	0,5	$\nu_0+(y+x)$					
	$E\perp A_3$...	14 106,65	0,5	$\nu_0-(y+x)$	3,32	5,35	0,12	1,96	3,15
		08,80	3	$\nu_0-(3y-x)+\delta$					
		09,90	2	ν_0+y-x					
		12,00	2	$\nu_0-(y-x)$					
		13,44	4	$\nu_0+(3y-x)+\delta$					
		15,41	0,5	$\nu_0+(y+x)$					
R′	$E//A_3$...	14 126,42	0,5	$\nu_0-(y+x)$	3,30	5,30	0,17	1,95	3,13
		28,61	2	$\nu_0-(3y-x)+\delta$					
		29,73	2,5	ν_0+y-x					
		31,73	2,5	$\nu_0-(y-x)$					
		33,20	3	$\nu_0+(3y-x)+\delta$					
		35,05	0,5	$\nu_0+(y+x)$					
	$E\perp A_3$...	14 126,31	0,5	$\nu_0-(y+x)$	3,33	5,35	0,17	1,96	3,16
		28,56	3	$\nu_0-(3y-x)+\delta$					
		29,70	2,5	ν_0+y-x					
		31,72	2,5	$\nu_0-(y-x)$					
		33,20	4	$\nu_0+(3y-x)+\delta$					
		34,99	0,5	$\nu_0+(y+x)$					

Nous avons calculé la valeur du facteur de séparation spectroscopique du niveau de base g_B, et du niveau excité g_E. Dans la cinquième colonne du tableau I, sont reportées les positions relatives des raies, telles que nous les avons définies sur le schéma de transition de la figure 1. Pour les deux raies R et R′, g_B est isotrope, égal à 1,96; g_E est très anisotrope, il est égal à 3,15, pour A_3 parallèle à H, et peu différent de zéro, pour A_3 perpendiculaire à H; dans ce dernier cas, on observe aussi de faibles

variations de g_E, en fonction de l'orientation de H dans le plan perpendiculaire à A_3.

Le spectre d'absorption du rubis $(Al, Cr)_2O_3$ présente aussi deux raies fines dans le rouge R_1 et R_2. Leur étude, par résonance paramagnétique et effet Zeeman, donne la même valeur de δ pour R_1 et R_2, ce qui montre que ces deux raies proviennent du même ion; g_E est anisotrope et différent pour les deux raies; $g_{E\parallel} = 2,42$, pour R_1, et $1,46$, pour R_2; $g_{E\perp} = 0$.

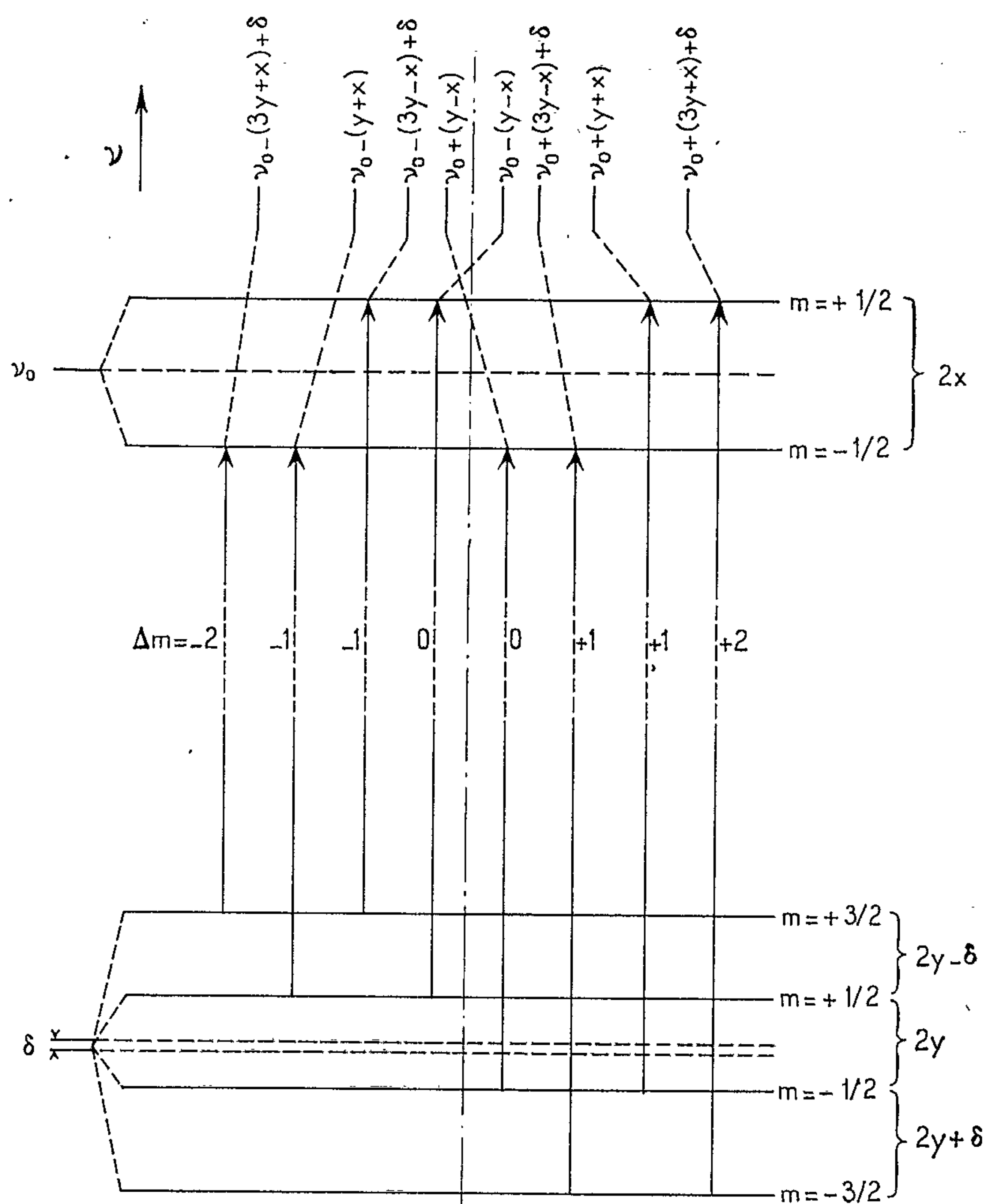


Schéma de transition $A_3//H$.

De ces résultats, Sugano déduit que ces deux raies forment un doublet provenant de transitions entre le niveau de base ${}^4A_2$ et deux sous-niveaux excités différents $\overline{E}$ et $\overline{2A}$ provenant de la décomposition d'un même niveau ${}^2E$.

Dans le cas de notre cristal, $\delta_R \neq \delta_{R'}$, montre que R et R′ ne peuvent être considérées comme un doublet, mais comme se rapportant à deux sortes d'ions Cr^{3+} occupant des sites différents. Mais les valeurs de δ sont diffé-

rentes de celles trouvées par la résonance paramagnétique, et les intensités de R et R′ sont égales. Rappelons que, au contraire, à la température de l'azote, nous retrouvons le rapport d'intensité 1/2. On peut penser que le sel de chrome non dilué, qui a servi à cette étude, a, à température ordinaire, la même structure que les sels dilués, mais qu'il se produit un changement de phase cristalline entre 20 et 77°K.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) F. Brunetière, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3394.

(2) J. H. Daniels et H. Wessemeyer, *Can. J. Phys.*, 36, 1958, p. 144.

(3) S. Geller et D. P. Booth, *Z. Krist.*, 3, 1958, p. 117.

(4) E. A. Wood, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 618.

(*Laboratoire d'Optique et de Spectroscopie cristalline, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Effet d'un champ électrique sur les raies de résonance nucléaire quadripolaire.* Note (*) de MM. **Marcel Read**, **Pierre Cornil** et **Jules Duchesne**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs ont étudié expérimentalement l'« effet Stark » sur les raies de résonance quadripolaire des noyaux de $^{79,81}Br$ et de ^{127}I dans le monobromobenzène, le 1.3.5-tribromobenzène, le monoiodobenzène et le *m*-iodonitrobenzène. Ils ont étendu au cas de ces molécules leur interprétation antérieure du phénomène en cause.

Dans un travail récent ([1]), nous avons étudié l'effet de champs électriques d'une intensité s'élevant environ jusqu'à 50 kV/cm, sur la structure des raies de résonance nucléaire quadripolaire de toute une série de composés inorganiques et organiques halogénés à l'état polycristallin. Nous avons pu montrer, pour la première fois, que cet effet se manifeste par l'apparition, à champ suffisamment élevé, d'une décomposition symétrique des raies correspondant au champ nul, dont la grandeur dépend du champ électrique appliqué.

C'est sur la base de cette observation permettant des mesures précises, d'une part, et une analyse détaillée du phénomène en cause, d'autre part, qu'on a pu établir l'existence d'une relation linéaire entre l'« effet Stark » relatif par unité de champ et la polarisabilité moléculaire principale, dans la direction de la liaison impliquant le noyau résonnant des différentes molécules ([1]) ($^{35}Cl_2$, $^{81}Br_2$, $^{127}I_2$, $Sn^{127}I_4$, p-$C_6H_4{}^{35}Cl_2$, p-$C_6H_4{}^{79,81}Br_2$, p-$C_6H_4{}^{127}I_2$).

La Note actuelle a pour but d'étendre l'étude antérieure à quelques cas particuliers, à savoir le monobromobenzène, le monoiodobenzène, le 1.3.5-tribromobenzène et le *m*-iodonitrobenzène. La méthode repose sur l'utilisation de spectrographes fonctionnant en superréaction dans la région de la résonance des atomes $^{79,81}Br$ et ^{127}I, liés aux cycles benzéniques, à savoir entre 220 et 290 MHz. Pour permettre l'étude de l'« effet Stark », on introduit l'échantillon dans une cellule de verre de forme parallélipipédique ($1 \times 5 \times 0,4$ cm), sur les grandes faces de laquelle sont appliquées les électrodes.

L'ensemble, plongé dans un dewar de forme appropriée, en vue de l'étude à 77°K, est introduit dans la self du circuit oscillant, de telle sorte que la direction du champ électrique soit perpendiculaire à celle du champ magnétique haute fréquence. Le générateur de tension est du type doubleur de tension et il permet d'obtenir des champs électriques externes atteignant environ 50 kV/cm, compte tenu de corrections dépendant du caractère inhomogène du milieu. Le champ local a été estimé, en faisant usage de la formule de Lorentz, à partir de la constante diélectrique des substances ([2]).

Toutefois, pour 1.3.5-$C_6H_3Br_3$ et m-$IC_6H_4NO_2$, on a dû évaluer ces grandeurs sur la base d'analogies moléculaires.

A titre d'exemple, la figure 1 représente l'évolution de l'« effet Stark », mesuré par le rapport du glissement maximal en fréquence ($\Delta\nu$) à la fréquence observée en champ nul, pour $C_6H_5{}^{81}Br$, en fonction de l'intensité du champ électrique local. On constate de nouveau, comme dans le travail antérieur (1), une dépendance linéaire. Le tableau I, où les colonnes 2, 3, 4 et 5 représentent respectivement la fréquence des raies à champ nul, leur largeur relative au point d'inflexion, l'« effet Stark » relatif par unité de champ et les constantes diélectriques, résume l'ensemble des résultats.

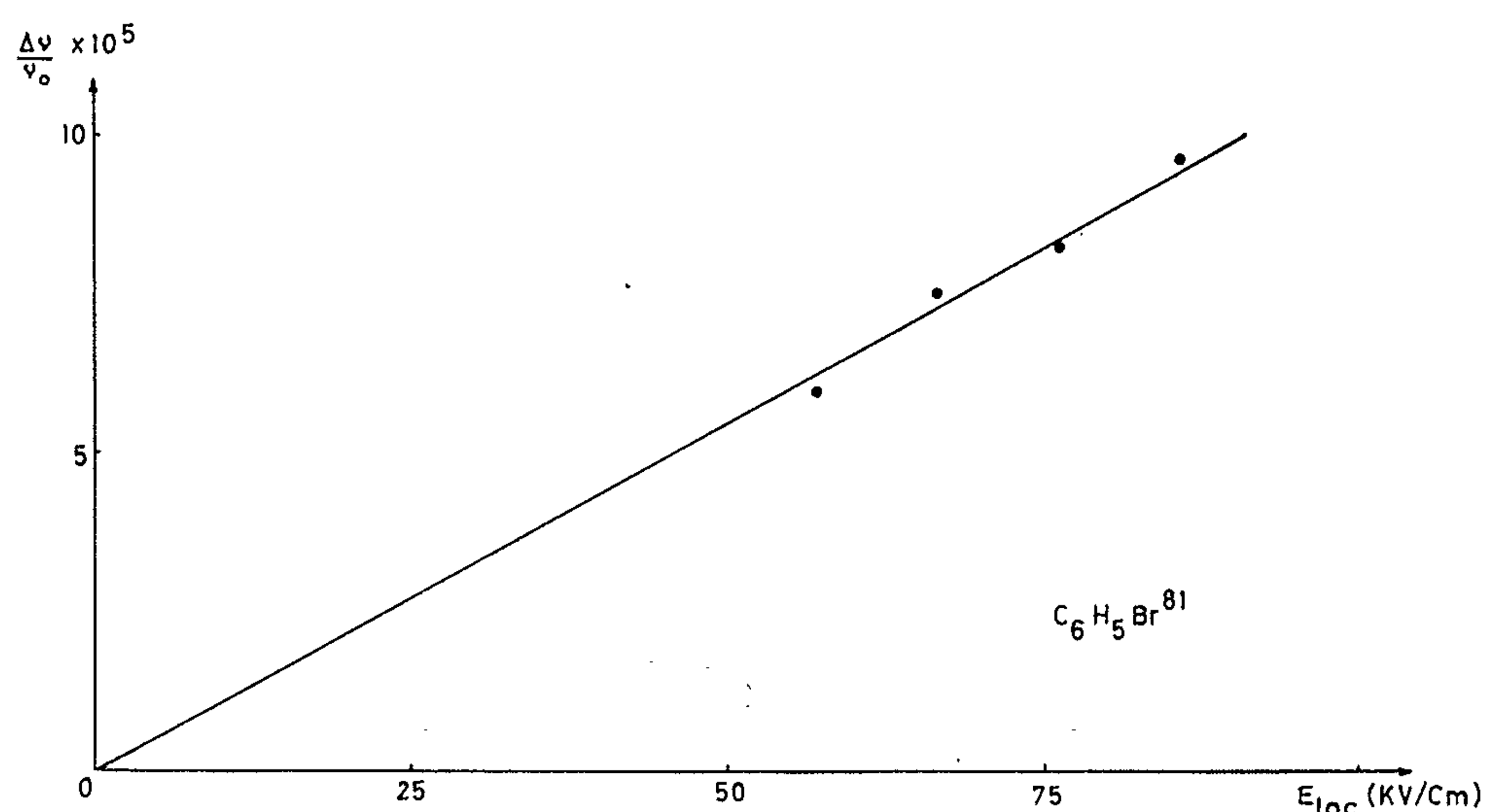


Fig. 1.

TABLEAU I.

Substances.	77°K ν_0 (MHz).	$\frac{\delta}{\nu_0}.10^5$.	$\frac{\Delta\nu}{\nu_0 \Delta E}.10^{10}$ cm/V.	ε.
$C_6H_5{}^{79}Br$	268,856	7,6	11,6	2,4
$C_6H_5{}^{81}Br$	224,61	7,9	11,3	2,4
$C_6H_5{}^{127}I$	274,465	11,0	13,4	2,6
1.3.5-$C_6H_3{}^{79}Br_3$	279,075	7,9	9,4	2,9
1.3.5-$C_6H_3{}^{81}Br_3$	234,518	7,6	9,0	2,9
m-$^{127}IC_6H_4NO_2$	291,160	9,8	8,0	2,7

Il est à noter que, dans les cas où l'on dispose de données expérimentales sur les polarisabilités moléculaires principales qui, en ce qui concerne la direction des liaisons carbone-halogène (3), sont respectivement égales à 174,8 et $201,7.10^{-25}$ cm³ pour $C_6H_5{}^{79,81}Br$ et $C_6H_5{}^{127}I$, on trouve des « effets Stark » correspondants qui sont, aux erreurs de mesure près, dans le rapport des polarisabilités elles-mêmes. Ces résultats confirment donc entièrement le point de vue que nous avons développé antérieurement (1), à savoir que c'est la polarisabilité moléculaire qui régit le phénomène en cause. Par ailleurs, les différences entre les valeurs des « effets Stark » pour les isotopes du brome ne peuvent pas être considérées comme significatives, car elles sont comprises dans le domaine des erreurs de mesure.

La figure 2, qui correspond à la résonance de $C_6H_5\,^{79}Br$, montre l'allure des dérivées premières des courbes d'absorption dédoublées obtenues, et leurs variations avec le champ électrique local.

L'étude des monocristaux, actuellement en cours dans notre laboratoire, permettra, d'une part, une simplification de la structure des raies de résonance, et, d'autre part, une analyse détaillée de l'anisotropie moléculaire en phase solide.

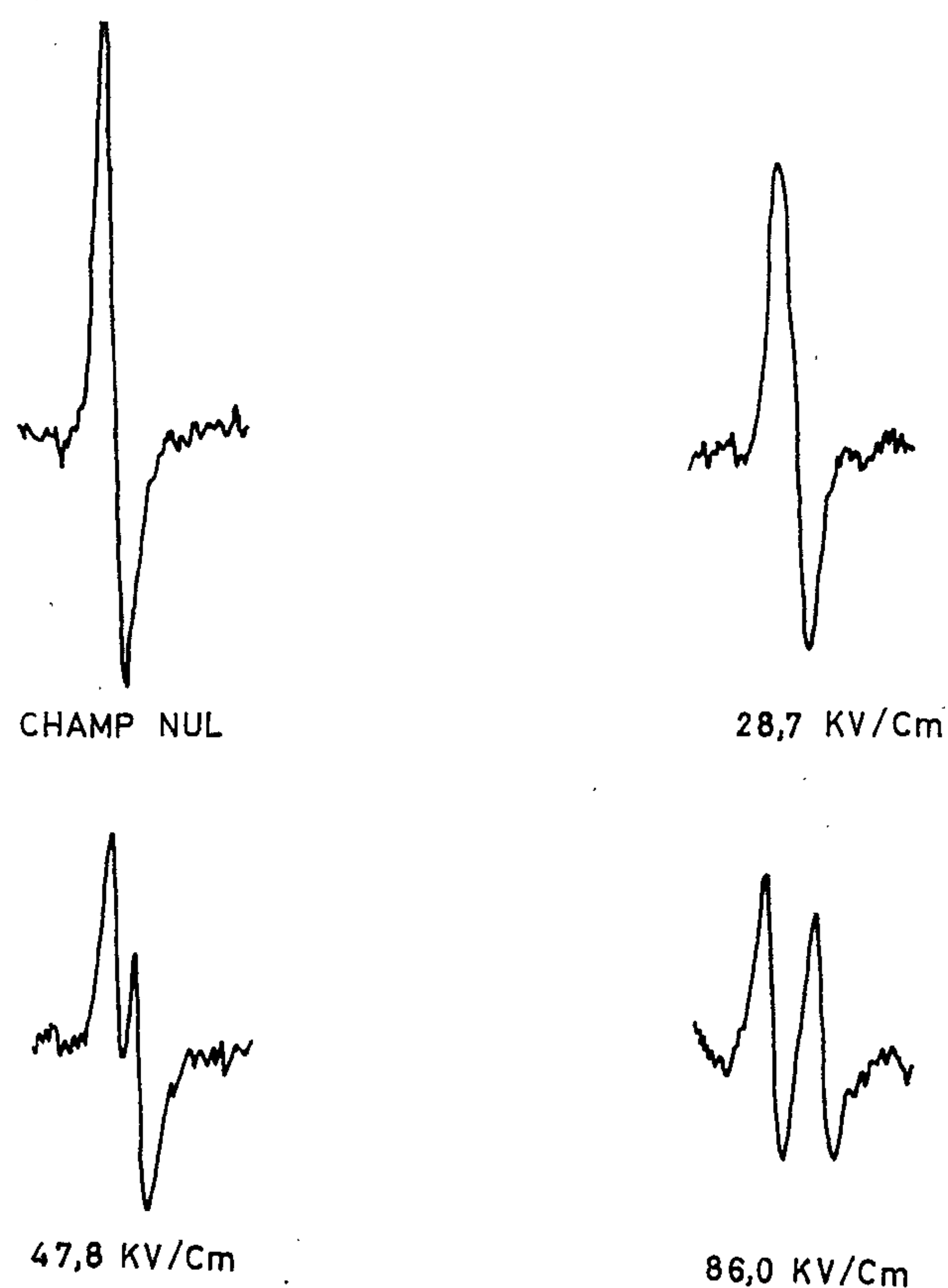




Fig. 2.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) J. Duchesne, M. Read et P. Cornil, *J. Phys. Chem. Solids* (sous presse).

(2) *American Institute of Physics Handbook*, Mc Graw-Hill, New-York, 1957; *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, 1961-1962.

(3) H. A. Stuart, *Molekülstruktur*, Springer, Berlin, 1934.

(*Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence dans les gels de silice et les zéolites de nombreux domaines d'absorption diélectriques aux fréquences hertziennes.* Note (*) de MM. **André Lebrun**, **Robert Liebaert**, **Jacques Fontaine** et **Arsène Risbourg**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le tracé du spectre hertzien complet de 1 Hz à 50 GHz de gels de silice et de zéolites artificiels pour des quantités d'eau absorbées en poids de 0 à 20 % et pour la température de 25° est précisé. Les nombreux spectres montrent l'existence de quatre ou cinq domaines d'absorption différents avec des recouvrements partiels; des mesures complémentaires en cours, à plusieurs températures permettront d'émettre des hypothèses quant à la nature des mécanismes responsables des différents domaines de relaxation.

Les résultats obtenus, par mesures de la permittivité, des substances hétérogènes, en vue de déterminer leur structure sont souvent divergents. Pour simplifier les expériences, les chercheurs effectuent des mesures à quelques fréquences en choisissant comme variable la température ou la concentration des constituants. Les informations recueillies à une même fréquence risquent alors de concerner des structures différentes, car les conditions d'équilibre thermodynamique et cinétique de ces produits modifient rapidement les mécanismes responsables des absorptions observées et les recouvrements de domaines sont fréquents.

L'étude particulière des absorbants et surtout des gels de silice et des zéolites a donné lieu à de très nombreuses publications (nous donnerons prochainement un résumé bibliographique de ces travaux), mais la dispersion des résultats obtenus n'est guère satisfaisante. Nous avons repris une étude diélectrique systématique de ces produits en mesurant pour un produit donné, à une température donnée, un spectre hertzien complet. Nos efforts actuels tendent à obtenir des résultats reproductibles à plusieurs mois d'intervalle, et à déterminer des méthodes de mesure précises et rapides.

Nous avons tracé à température constante les spectres d'une trentaine de produits : gels de silice et zéolites artificiels 4 et 5 Å pour des concentrations en poids d'eau absorbée de 0 à 20 %. Nos résultats montrent que, pour beaucoup de ces produits, il existe *cinq domaines d'absorption différents* avec recouvrement partiel, ces domaines ont l'allure de domaines de relaxation avec distribution importante de temps de relaxation. Les fréquences critiques et la distribution des temps de relaxation varient rapidement avec de faibles variations de teneur en eau et de température, en particulier pour certaines bandes de fréquence : 100 Hz à 1 MHz et 100 MHz à 5 GHz. Les recouvrements partiels et les translations de fréquences critiques expliquent les anomalies de variations de ε' et ε'' observées à fréquence fixe. C'est seulement lorsque nous disposerons pour ces produits de quelques dizaines de spectres complets à différentes températures qu'il nous semblera raisonnable de proposer des interprétations

physicochimiques. On peut remarquer que les « produits mesurés » présentent des variations extrêmes importantes de permittivité : ε'' de 10^{-2} (produit desséché) à 10 et plus (produits saturés); ε' de 2 à 50 et plus.

Les courbes *a*, *b*, *c*, *d* donnent ε'' en fonction de la fréquence pour les teneurs en eau 0, 3,5, 6, 20 % pour le gel de silice à 25°. L'ensemble des

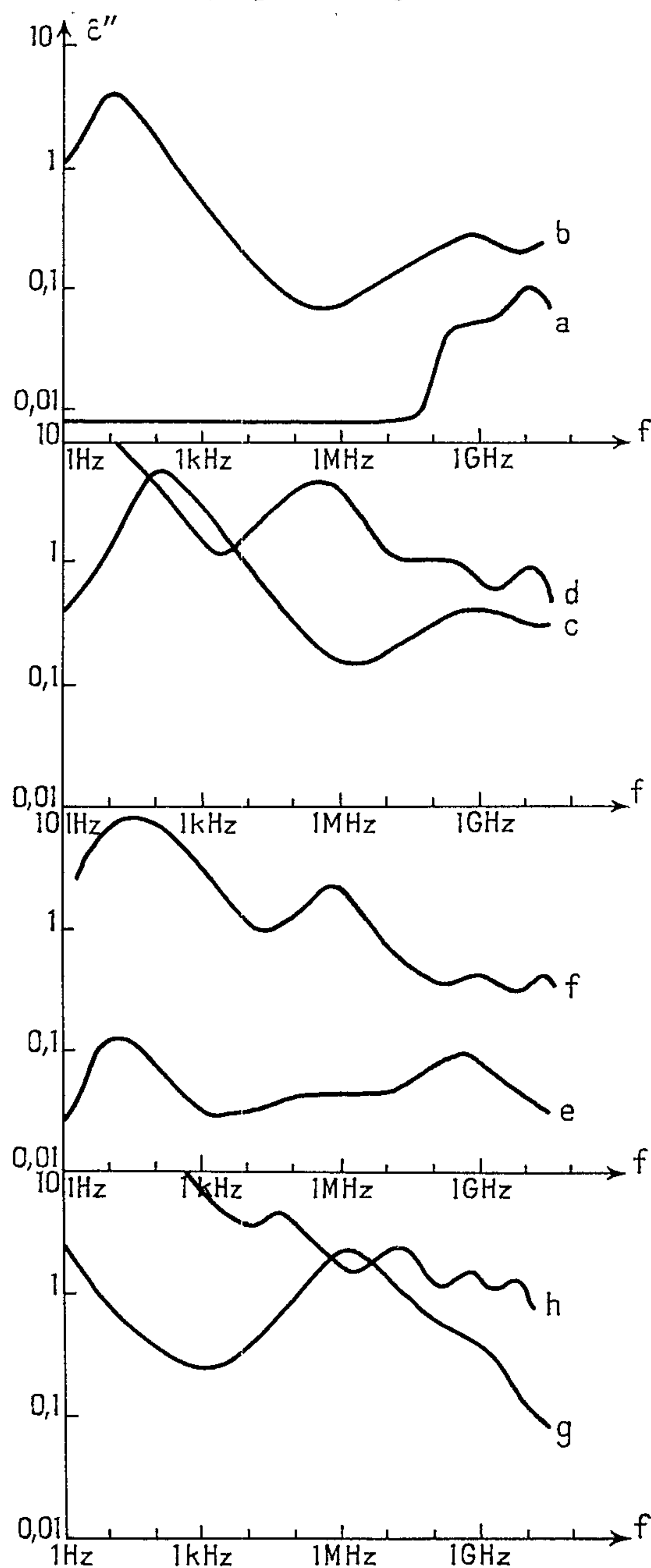


Fig. 1. — Gels de silice 25°. *a*. 0 % d'eau; *b*. 3,5 % d'eau.

Fig. 2. — Gels de silice. *c*. 6 % d'eau; *d*. 20 % d'eau.

Fig. 3. — Zéolites 5 Å, 25°. *e*. 0 % d'eau; *f*. 20 % d'eau.

Fig. 4. — Zéolites 4 Å, 25°. *g*. 0 % d'eau; *h*. 20 % d'eau.

courbes dont quatre seulement sont données indique deux domaines basse fréquence ($f < 5$ MHz). Le domaine I (on a soustrait la conductivité lorsqu'elle n'est pas négligeable) a une fréquence critique (f_c) inférieure à 10 Hz; le domaine II a sa fréquence critique qui varie de quelques hertz à 5 MHz (teneur en eau de 0 à 20 %). L'amplitude ε'' du domaine II est sensiblement *constante* voisine de 5. Les domaines I et II sont du type phénomène de relaxation diélectrique avec distribution importante des temps de relaxation. La zone d'absorption haute fréquence de 1 MHz à 50 GHz présente deux ou trois sommets de domaines élémentaires, le plus élevé en fréquence est situé vers 15 GHz. La bande de fréquence 100 MHz-5 GHz est particulièrement importante, car toutes les courbes se croisent et se chevauchent et c'est seulement aux fréquences supérieures à 10 GHz que l'aspect des spectres est simple.

Les courbes *e* et *f* (zéolite 5 Å, teneur en eau, 0 et 20 %) montrent un domaine I existant même dans le produit desséché, sa fréquence critique variant de 10 à 50 Hz. Le domaine II a sa fréquence critique variant de quelques kilohertz à 1 MHz. La partie haute fréquence du spectre présente deux sommets, l'un variant de 0,3 à 1 GHz; l'autre vers 24 GHz.

Les courbes *g* et *h* (zéolites 5 Å, teneur en eau 0 et 20 %) indiquent même pour le produit desséché une absorption importante avec deux sommets $f_c < 1$ Hz et $f_c = 0,7$ MHz. Le produit 20 % apparaît typique avec cinq sommets centrés sur 1 Hz, 15 kHz, 100 MHz, 600 MHz, 6 GHz.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Lille.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calorimètre à dissolution pour la mesure des chaleurs de formation entre* 20 *et* 80°C. Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

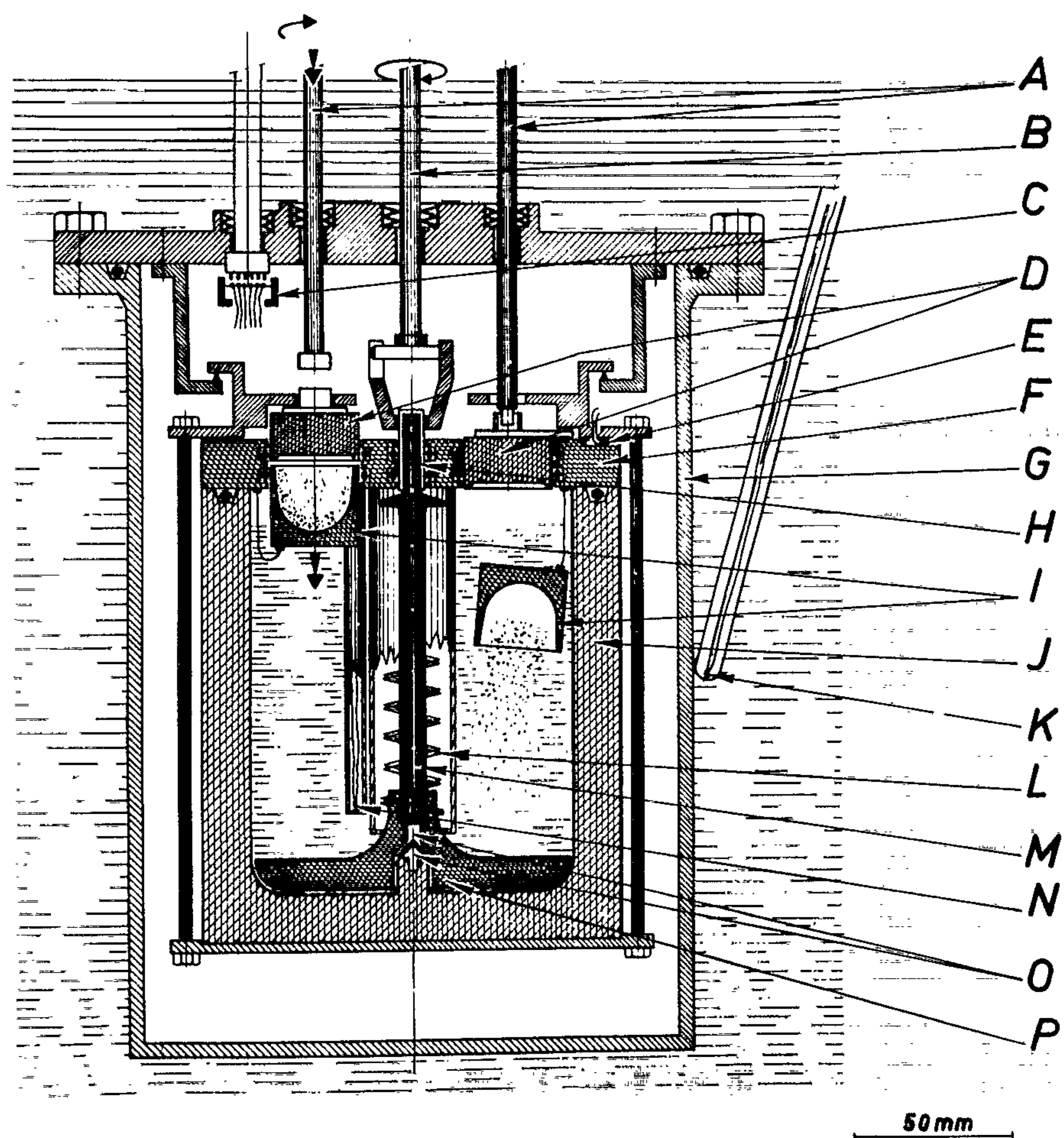
Ce calorimètre est en graphite, sa sensibilité atteint facilement 0,3 cal. Les effets thermiques parasites sont annulés en contrôlant son échange d'énergie avec l'extérieur, ce qui autorise une agitation très efficace. Les élévations de la température sont repérées à l'aide d'une thermistance. L'étalonnage électrique est confirmé par des mesures sur l'oxyde de zinc, avec un écart-type de 0,2 %.

Cet appareil a été construit dans le but d'étendre nos connaissances concernant les propriétés thermochimiques des substances d'intérêt métallurgique. Les calorimètres à dissolution destinés à la détermination des chaleurs de formation de composés peu solubles sont habituellement réalisés en métaux précieux [(1), (2)] susceptibles de résister à l'agression des solutions acides concentrées. Notre réalisation présente les particularités suivantes :

Toutes les pièces sont en graphite imprégné, matériau chimiquement inerte aux acides et bon conducteur de la chaleur; des joints en viton assurent l'étanchéité de l'enceinte de réaction. Les élévations de la température sont repérées à l'aide d'une thermistance dont la grande sensibilité et la stabilité sont connues (3). L'enveloppe contenant le calorimètre est asservie en température grâce à une chaîne de régulation sensible (4). L'agitateur brasse vivement au voisinage immédiat de toute la surface inférieure du calorimètre, interdisant toute décantation. La somme des effets thermiques parasites permanents (agitation, courants de mesure et de régulation) est compensée par le rayonnement et la convection. Les deux échantillons à dissoudre (volume maximal : 2×6 cm^3) sont en réserve dans le calorimètre lui-même, qui peut contenir 800 cm^3 de solution et fonctionner de 20 à 80°C, au moins, avec une sensibilité de 0,3 cal. La capacité thermique du calorimètre vide est de 600 cal/°C environ.

La figure 1 représente schématiquement les éléments constitutifs. Le porte-échantillon (I) de gauche est en position d'attente; celui de droite vient de répandre l'échantillon pulvérulent, sa descente a été commandée par les organes (A) et (D). Un soin particulier a été apporté dans le montage mécanique de l'agitateur (M); deux pièces en téflon, (O) et (H), lui assurent un autocentrage et des frottements parasites constants et minimaux, permettant de réaliser un agitateur à quatre pales (P) de diamètre maximal. A la vitesse de 75 t/mn, il est possible de maintenir, à l'état dispersé, plusieurs grammes d'oxyde ferrique pulvérulent dans de l'eau. La température θ' de la surface extérieure du calorimètre est relevée par la thermistance (E) et celle θ'' de l'enveloppe (G) en regard est relevée par la thermistance (K). Ces thermosondes informent

un régulateur, ce dernier contrôle le chauffage du bain d'eau immergeant l'enveloppe (G). Le réglage de ces éléments serait parfait si la température du calorimètre restait constante en l'absence de dissolution; en fait, une faible dérive résiduelle reste admissible, par exemple 0,001°C/h et ne conduit souvent qu'à une correction infime de la chaleur de dissolution mesurée $\simeq 0{,}2\ \%$. Ce fonctionnement pseudo-adiabatique est assuré par



Calorimètre à dissolution.

A, commandes mécaniques de la chute des échantillons; B, entraînement de l'agitateur; C, connexions électriques amovibles; D, poussoirs étanches; E, thermistance de référence; F, couvercle du calorimètre; G, enveloppe extérieure; H, coiffe en téflon; I, porte-échantillon; J, corps du calorimètre; K, thermistance de contrôle; L, résistance électrique d'étalonnage; M, arbre d'agitateur; N, thermistance de mesure; O, butée d'agitateur en téflon; P, pales d'agitateur.

la condition $\theta' - \theta'' = Q/\tau$. Le coefficient de transfert de chaleur $\tau = 360$ cal/h. La somme des effets thermiques parasites Q comprend : 24 cal/h provenant de l'agitation, frottements compris, et 0,4 cal/h d'énergie électrique dissipée dans les thermistances (E) et (N). La thermistance de

mesure (N) est insérée dans un pont de Wheatstone, alimenté sous une tension constante à $\pm$ 0,02 % près, dont un potentiomètre enregistre les déplacements d'équilibre avec une sensibilité de 6 mm/0,001°C. L'élévation de la température est repérée par la variation relative ($\Delta R/R$) de la valeur ohmique de la thermistance (N) et convertie directement en calories à l'aide de l'étalonnage électrique dissipant, dans la résistance (L), un effet thermique d'amplitude et de durée comparables à celles de l'effet thermique de dissolution.

L'étalonnage électrique est effectué avant et après chaque mesure de dissolution, excluant ainsi la connaissance précise de la relation $\Delta\theta = f(\Delta R/R)$, et incluant toutes les variables occasionnelles. Le calorimètre a été éprouvé suivant les recommandations du National Bureau of Standards (U. S. A.) [(5), (6)], en mesurant, à 25°C, la chaleur de dissolution de l'oxyde de zinc dans 640 g d'acide chlorhydrique à la concentration 2,00 N.

	Nombre de mesures.	Écarts extrêmes (cal).		Écart quadratique moyen (%).	Effet thermique (cal/g).	Quantité de ZnO (g).
1re série	7	+0,32	−0,31	0,13	187,2 ± 0,2	2
2e »	9	+0,60	−0,66	0,24	187,1 ± 0,3	2
N. B. S. (5)	3	+1,4	−1,2	–	187,0	2
1re série	7	+0,37	−0,55	0,15	189,6 ± 0,2	4
2e »	9	+0,98	−0,71	0,25	189,6 ± 0,3	4
N. B. S. (5)	3	+1,2	−1,9	–	188,6	4

La première et la deuxième séries de mesures diffèrent par l'amplitude de l'effet thermique de l'étalonnage, qui dans la première série était exceptionnellement inférieur de 20 % à l'effet thermique de dissolution; néanmoins, les résultats des deux séries sont en très bon accord avec ceux du N. B. S. Ce fait, ainsi que la faible dispersion des observations, justifient le mode opératoire adopté.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) W. A. Roth et H. Troitzsch, *Arch. Eisenhütt.*, 6, 1932, p. 79-83.
(2) D. R. Torgeson et Th. G. Sahama, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2156-2160.
(3) A. Ferrier, *Thèse Ingénieur C. N. A. M.*, Paris, 1958.
(4) M. Olette et C. Tuppin, *Silicates industriels*, juin 1957, p. 3-11.
(5) R. B. Peppler et E. S. Newman, *J. Research N. B. S.*, 46, 1951, p. 121-123.
(6) E. S. Newman, *J. Research N. B. S.*, 66, 1962, p. 381-388.

(*Département Chimie physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la structure interne des particules de noir de carbone.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet**, **Jean-Claude Bouland** et Mlle **Jacqueline Jaeger**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'oxydation des noirs de carbone qui s'effectue avec des vitesses différentes sur les régions cristallines et sur les régions amorphes permet l'étude de la disposition des microcristallites au sein des particules élémentaires. L'examen au microscope électronique de noirs thermiques oxydés montre que les parties cristallines sont disposées en couches concentriques.

Il est généralement admis que les particules élémentaires des noirs de carbone sont constituées de microcristallites disposés de façon désordonnée au sein de chaque particule. Les études aux rayons X qui ont permis d'établir cette structure [(1), (2), (3)] conduisent à imaginer qu'une particule d'environ 200 Å de diamètre serait constituée d'environ 1 500 microcristallites à structure pseudo-graphitique (4), orientés au hasard.

Lorsqu'on procède à l'oxydation des noirs de carbone obtenus par combustion incomplète d'hydrocarbures, nous avons pu observer (5) que l'attaque oxydante n'était pas uniforme sur toute la surface des particules et que certaines régions sont attaquées plus rapidement que d'autres au point d'entraîner, pour une attaque suffisante, de véritables perforations visibles sur les micrographies électroniques.

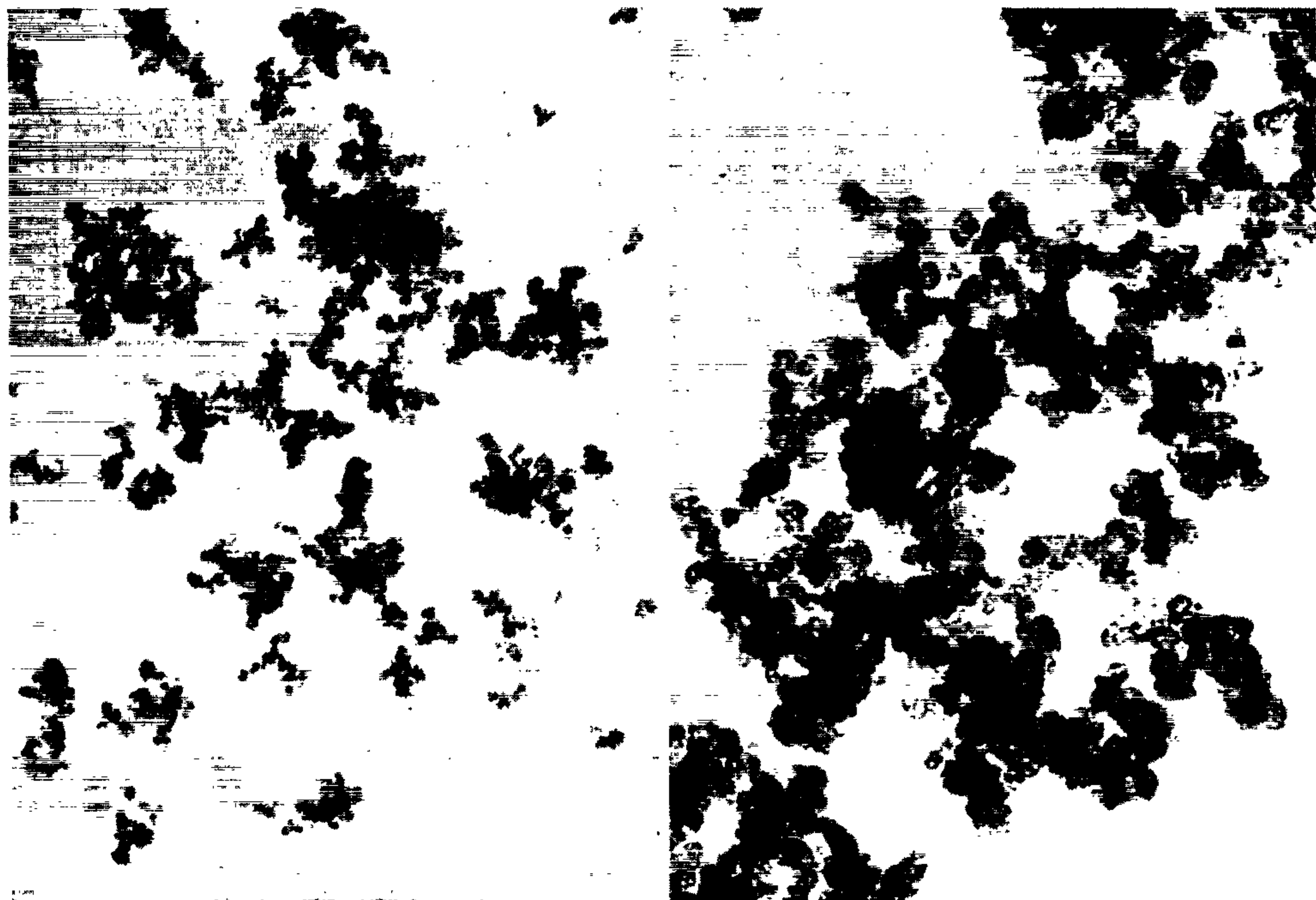


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Noir au four (H. A. F.) initial (G × 55 000).

Fig. 2. — Noir H. A. F. oxydé 48 h à NO_3H 40 % (G × 90 000).

Ces perforations sont visibles sur les micrographies 2 et 3 d'un noir au four (H. A. F.) oxydé 48 h à HNO_3 40 % à l'ébullition. La figure 1 représente le noir initial.

Ces observations répétées sur des noirs obtenus par des procédés différents, mais mettant toujours en œuvre la combustion incomplète d'hydrocarbures, noir au tunnel (Channel black) et noirs au four (Furnace black), ont été recoupées par d'autres auteurs ([8]) et permettent de penser que certaines régions des particules sont plus sensibles à l'oxydation que

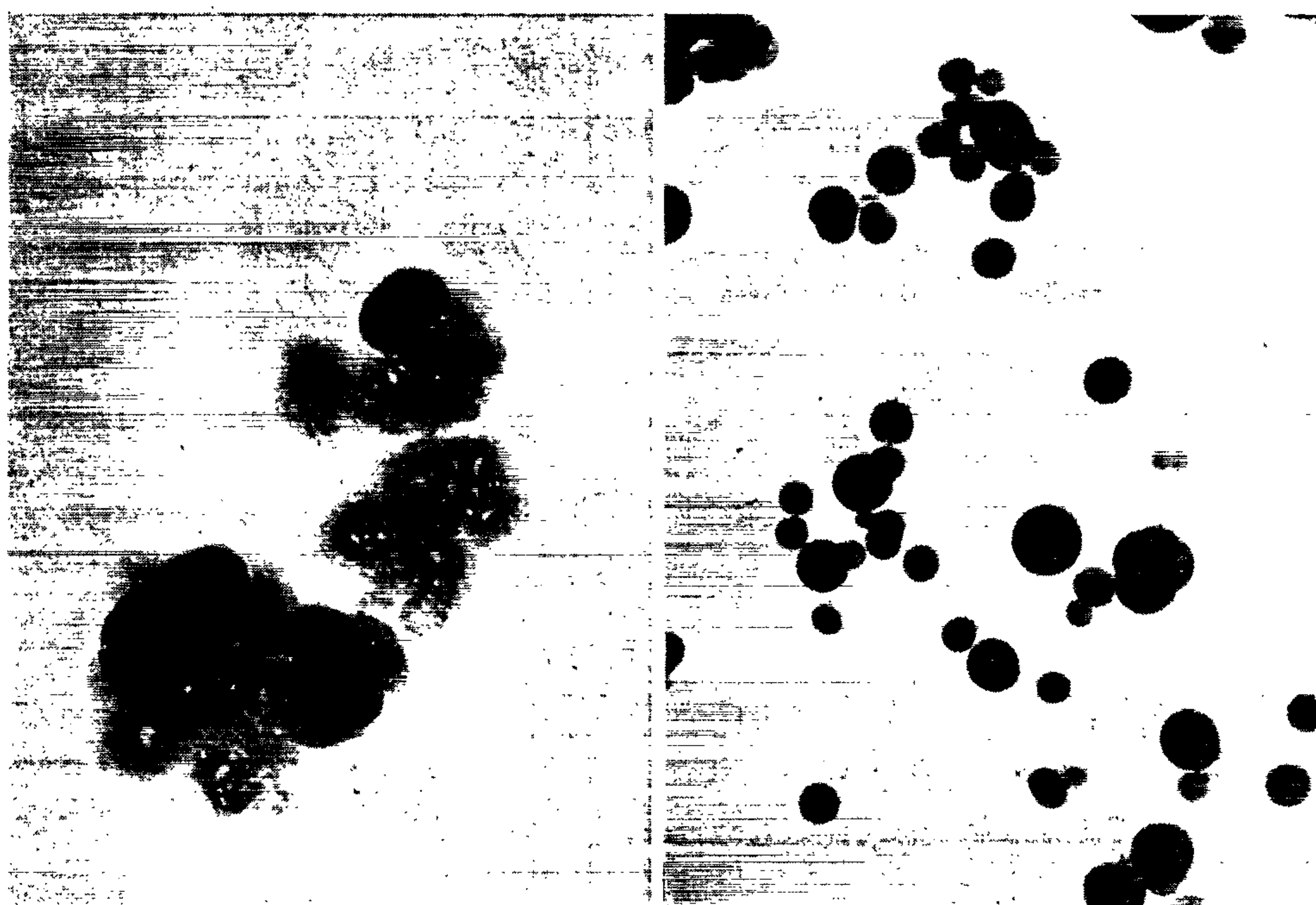


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Noir H. A. F. oxydé 48 h à HNO_3 40 % (G × 260 000).
Fig. 4. — Noir thermique initial (Sterling FT) (G × 55 000).

d'autres, soit qu'il y ait des amorces d'attaque plus faciles, soit qu'en ces régions le carbone ne soit pas engagé dans des zones microcristallines, l'attaque se faisant peut-être aux dépens des zones amorphes. Quoi qu'il en soit, ces résultats sont compatibles avec la structure interne évoquée ci-dessus.

Si, par contre, on soumet à l'attaque oxydante un noir obtenu par cracking à haute température d'un hydrocarbure, on obtient des résultats tout à fait différents et qui sont illustrés par les microphotographies 4, 5, 6, 7 et 8.

La figure 4 montre le noir initial, un Sterling FT, noir commercial de la Cabot Cy, examiné sous 75 kV au grossissement 55 000. Les figures 5 et 6 montrent l'allure des particules élémentaires de ce même noir après une

oxydation à l'air pendant 15 mn à 640°C, ce qui conduit à une perte en poids de 85 %.

La figure 7 montre l'allure des particules du Sterling FT après une oxydation de 48 h à l'acide nitrique 40 %. La figure 8 est une microphotographie de coupes à l'ultramicrotome sur du noir Sterling FT oxydé à l'air jusqu'à une perte de poids de 85 % du poids initial.

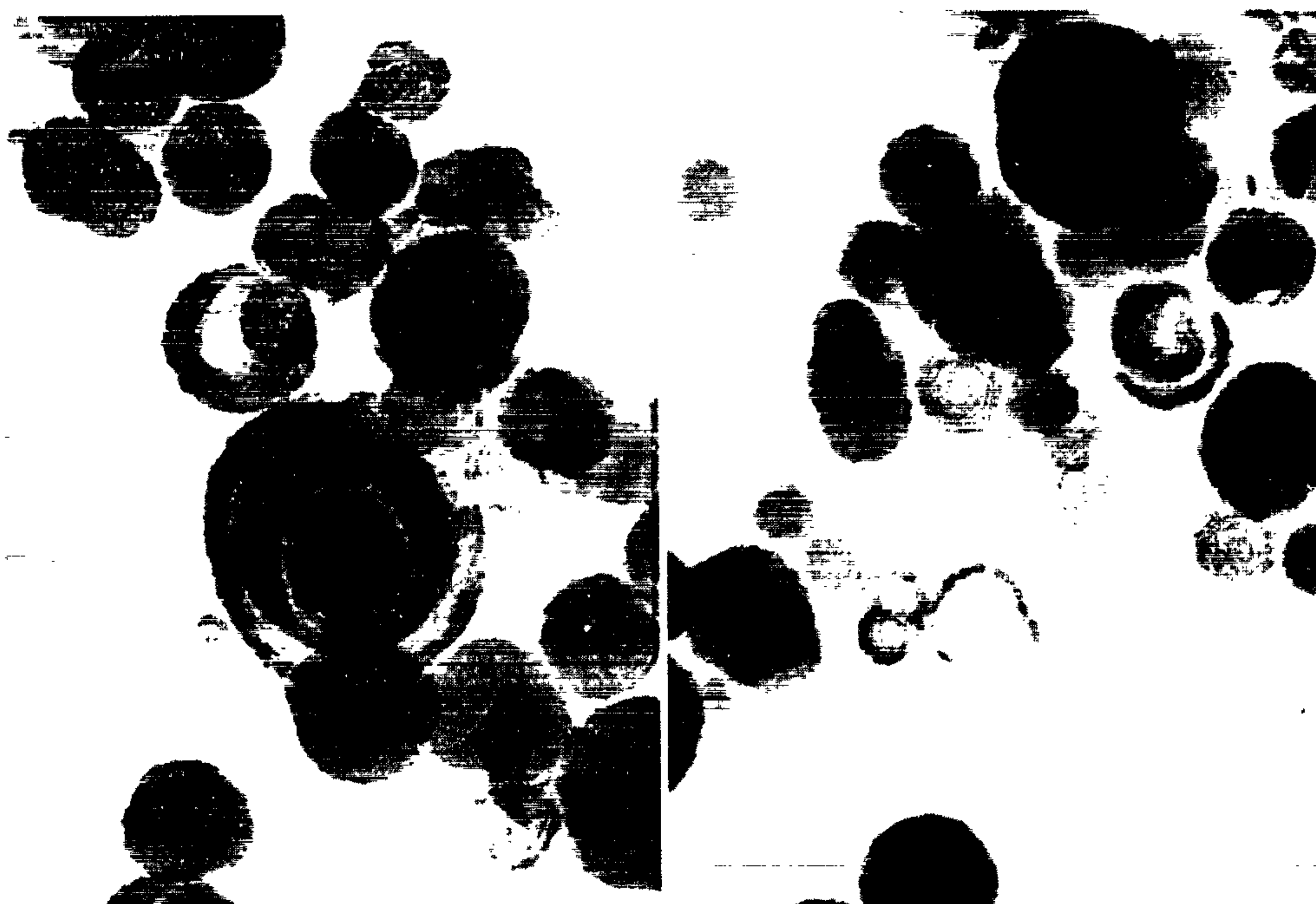


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Sterling FT oxydé à l'air à 640°C (G × 160 000).
Fig. 6. — Sterling FT oxydé à l'air à 640°C (G × 140 000).

La structure interne des particules d'un noir thermique semble donc tout à fait différente de celle des noirs préparés par combustion incomplète. L'oxydation des noirs thermiques révèle la présence de couches concentriques (ou spiralées) et il est vraisemblable que la croissance des particules s'est effectuée ici selon un autre processus que celui qui s'exerce dans une flamme. L'examen des microphotographies que nous avons obtenues suggère plusieurs hypothèses sur le mode de croissance des particules, mais il nous semble prématuré d'en discuter.

Si l'on admet que les parties cristallines sont celles qui résistent le mieux à l'oxydation, la répartition concentrique des zones d'attaque permet de penser que la répartition des cristallites admet un centre de symétrie qui est le centre de la particule (ou des particules dans le cas d'une particule à deux centres, comme on en voit sur la figure 7).

Ces résultats sont à rapprocher des hypothèses émises par Boehm ([6]) et par Kasatotchkine ([7]). Ces auteurs admettaient que les plans de base des cristallites étaient orientés parallèlement à la surface des particules de noir, ce qui serait donc sensiblement le cas mais pour les seuls noirs thermiques.

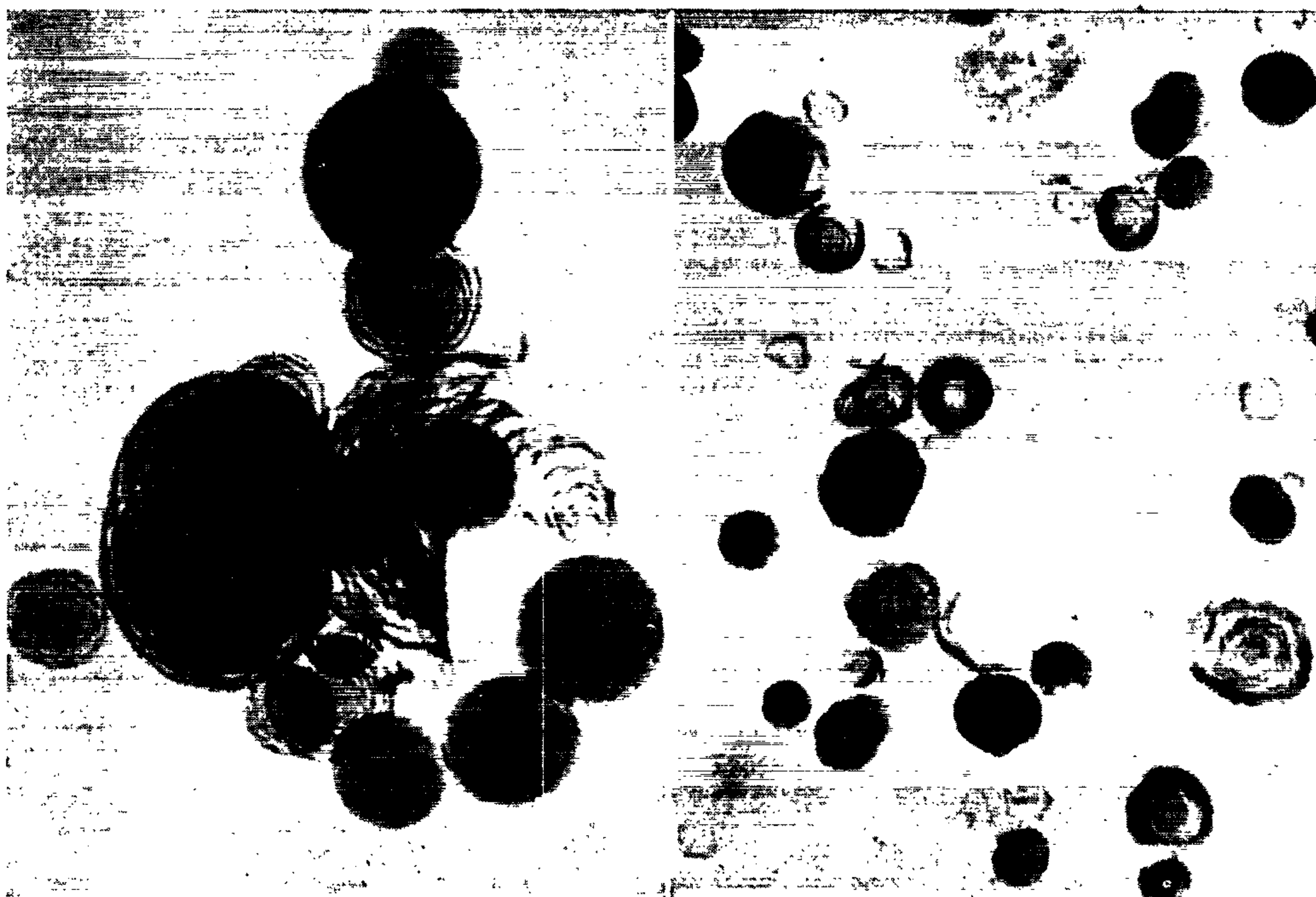


Fig. 7. Fig. 8.

Fig. 7. — Sterling FT oxydé 24 h à NO_3H à 40 % (G × 80 000).
Fig. 8. — Coupes de Sterling FT oxydé à l'air (G × 90 000).

(*) Séance du 5 juin 1963.

([1]) B. E. WARREN, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 551.
([2]) B. E. WARREN et C. R. HOUSKA, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 1503.
([3]) H. L. RILEY, *Chem. and Ind.*, 58, 1939, p. 391.
([4]) C. W. SWEITZER et G. L. HELLER, *Rubber World*, 134, 1956, p. 855.
([5]) J. B. DONNET, F. HUEBER, N. PEROL et J. JÆGER, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 426.
([6]) H. P. BOEHM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 297, 1958, p. 315.
([7]) V. I. KASATOTCHKINE, N. POPOV et K. V. CHMUTOV, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 822.
([8]) AKIO MUKAI, Communication privée et *The World through the electron microscope*, Japan Electron Optics Laboratory, 1960.

(*Laboratoire de Chimie physique,
École Supérieure de Chimie, 24, quai du Fossé, Mulhouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la bande fondamentale d'absorption dans l'ultraviolet lointain des sels ioniques à l'état fondu.* Note (*) de MM. **Jerzy Zarzycki** et **Francis Naudin**, présentée par M. Maurice Ponte.

En combinant les formules de dispersion de la réfractivité R et de la rotativité magnétique Ω, on calcule les fréquences propres des électrons à partir d'un couple de valeurs R et Ω mesurées pour une même longueur d'onde, du spectre visible. On montre qu'on peut étudier indirectement de cette manière la bande d'absorption fondamentale dans l'ultraviolet lointain des sels ioniques à l'état fondu et suivre ses déplacements lors du processus de la fusion. Ce calcul a été appliqué au cas des sels ioniques suivants à l'état fondu : LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, KCl, Libr, NaBr, KBr, KI, $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, Na_2WO_4, Na_3AlF_6.

L'étude des spectres d'absorption joue un rôle croissant dans la détermination de la structure des milieux fondus ([1]). Comme des difficultés surgissent dès qu'il s'agit d'étendre ces mesures à l'ultraviolet lointain ([2]), toute méthode indirecte, permettant de préciser la position des bandes fondamentales dans cette région du spectre, paraît intéressante. Une telle approche peut être constituée par l'analyse des formules de dispersion chromatique de la réfractivité et de la rotativité magnétique molaires. Dans sa théorie moléculaire de la polarisation rotatoire magnétique, de Mallemann ([3]) a montré que la réfractivité molaire R et la rotativité magnétique Ω peuvent être exprimées respectivement par les formules

$$R = \frac{4}{3}\pi N e^2 \sum_n A_K p_K \qquad \text{et} \qquad \Omega = \frac{8}{9}\pi^3 \frac{N e^3}{\lambda^2} \sum_n A_K^2 p_K.$$

où les sommations sont étendues aux n groupes de p_K électrons supposés équivalents entre eux à l'intérieur de chaque groupe, la fonction A_K associée dépendant de la fréquence propre du groupe de vibrateurs et de la fréquence de l'onde lumineuse (N est le nombre d'Avogadro, e la charge de l'électron, λ la longueur d'onde de la lumière). Ces formules ne sont applicables qu'à une région du spectre éloignée des fréquences d'absorption.

Les études de la réfractivité ([5]) et de la rotativité magnétique [([4]), ([6])] des sels ioniques à l'état fondu montrent que le rôle prépondérant dans ces phénomènes optiques est joué par les anions. Pour simplifier, nous réduirons à deux le nombre de groupes d'électrons équivalents de la théorie de Mallemann en séparant dans une unité stœchiométrique les p_1 électrons optiquement efficaces des p_2 électrons restants, davantage liés et dont la contribution est moindre. Nous supposerons avec Heydweiller ([7]) que les p_1 électrons « efficaces » sont les électrons de valence de l'anion. A ces deux groupes d'électrons correspondent respectivement les fréquences propres ν_1 et ν_2. Dans ces conditions les formules se réduisent à

$$R = \frac{N e^2}{3\pi\mu}\left[\frac{p_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{p_2}{\nu_2^2 - \nu^2}\right] \qquad \text{et} \qquad \Omega = \frac{N e^3}{18\pi\mu^2\lambda^2}\left[\frac{p_1}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2} + \frac{p_2}{(\nu_2^2 - \nu^2)^2}\right],$$

expressions dans lesquelles μ est la masse de l'électron et ν la fréquence de la lumière utilisée.

Chacune des expressions précédentes permet en principe de déterminer ν_1 et ν_2 à partir des mesures de R (ou de Ω) pour deux longueurs d'onde différentes. En fait, dans l'intervalle chromatique exploré, l'amplitude des variations de R (ou de l'expression $\lambda^2\Omega$) est trop faible par rapport à la précision expérimentale pour qu'on puisse en tirer par le calcul les valeurs de ν_1 et de ν_2 avec suffisamment d'exactitude. Ainsi par exemple, dans le cas du NaCl fondu à 830°C, l'étude de la dispersion de la réfractivité donne ν_1 à $\pm$ 5 % près, l'incertitude passant à $\pm$ 10 % lorsqu'on utilise les variations chromatiques de la rotativité magnétique. Il est préférable de combiner les deux mesures et de considérer le couple R (ν_1, ν_2) et Ω (ν_1, ν_2) pour *une* longueur d'onde bien déterminée du spectre visible; la résolution de ce système d'équations conduit à des valeurs uniques pour ν_1 et ν_2; dans ces conditions, pour l'exemple cité plus haut, le calcul montre que la fréquence propre ν_1 peut être déterminée à $\pm$ 1,5 % près. En répétant le même calcul pour différentes longueurs d'onde, on constate qu'on obtient sensiblement les mêmes valeurs respectives pour ν_1 et pour ν_2, l'erreur globale avec laquelle est connue ν_1 passant à $\pm$ 2 %. Ceci démontre le degré d'approximation suffisant des hypothèses faites et permet de justifier le calcul précédent.

Cette méthode a été appliquée au cas des sels ioniques à l'état fondu en utilisant les mesures de R et Ω, pour la longueur d'onde 0,5461 μ [(5), (6)].

TABLEAU I.

Énergies (en électronvolts) associées aux fréquences propres ν_1 et ν_2 des sels fondus, calculées pour une température t à partir de R *et* Ω *relatifs à la longueur d'onde* 0,5461 μ.

	t (°C).	$h\nu_1$ (eV).	$h\nu_2$ (eV).
LiF	950	12,8	47,0
NaF	1000	11,4	67,4
KF	900	10,6	51,8
LiCl	615	8,9	34,0
	670	8,9	33,8
NaCl	820	8,0	39,4
	890	7,9	39,5
KCl	800	7,9	37,6
	890	7,8	37,6
LiBr	570	7,6	39,6
NaBr	780	7,0	42,9
	830	6,9	43,0
KBr	770	6,9	40,7
	850	6,9	40,8
KI	690	6,0	39,2
	740	6,0	39,2
$LiNO_3$	280	12,6	31,9
	400	12,4	31,8
$NaNO_3$	320	12,0	34,8
	370	11,9	34,7
KNO_3	340	11,4	34,6
	390	11,3	34,6
Li_2SO_4	880	11,1	37,7
	1000	11,1	37,5
Na_2SO_4	920	10,4	41,5
	1020	10,2	41,6
K_2SO_4	1080	10,2	39,4
	1150	10,1	39,2
Na_2WO_4	710	10,4	42,8
	850	10,3	42,6
Na_3AlF_6	1000	10,9	52,3

Le tableau I réunit les résultats des calculs concernant ν_1 et ν_2. Il montre que $h\nu_1$ se situe entre 6 et 13 eV et $h\nu_2$ entre 32 et 67 eV. En remplaçant dans les formules de définition de R ou Ω, ν_1 et ν_2 par leurs valeurs obtenues par ce calcul on constate que les deux termes du développement de R (correspondant respectivement aux électrons efficaces et aux électrons davantage liés), sont d'importance sensiblement égale; tandis que pour Ω le premier terme représente 95 % du total. Ceci souligne l'importance des électrons de valence de l'anion dans le cas de la rotativité magnétique et montre que l'hypothèse simplificatrice qui consiste à traduire la contribution de tous les électrons davantage liés par un seul terme est mieux justifiée dans le cas de Ω que dans celui de R.

TABLEAU II.

Comparaison des énergies $h\nu_{1\,sol}$ des halogénures cristallins à 20°C, calculées à partir de R et Ω, aux énergies $h\nu_{obs}$ déduites directement des spectres d'absorption ou de réflexion dans l'ultraviolet lointain.

	$h\nu_{1\,sol}$ (eV).	$h\nu_{obs}$ (eV).		Référence.
LiF	15,4	12,8 14,3	17,4 23,4	(8)
NaF	13,1	10,4	–	(9)
NaCl	8,9	7,8	10	»
KCl	8,8	7,7	9,5	»
KBr	7,7	6,6 7,2	8,6	»
KI	6,7	5,6 6,6	9,4	»

Pour mieux préciser la signification physique de ν_1, dans le cas des milieux fondus, le même calcul a été appliqué au cas des halogénures alcalins *solides* à 20°C. La première colonne du tableau II contient les valeurs de $h\nu_{1\,sol}$ correspondantes. La deuxième colonne rassemble les valeurs $h\nu_{obs}$ obtenues directement à partir des spectres d'absorption dans l'ultraviolet lointain de ces sels [(8), (9)]; on constate que $h\nu_{1\,sol}$ se place entre les deux premières bandes les plus marquées du spectre d'absorption. On peut donc admettre que la valeur de $h\nu_1$, précédemment calculée dans le cas des sels *fondus* (tableau I) correspond également à une valeur moyenne des bandes fondamentales dans l'ultraviolet lointain du sel à l'état liquide. On notera enfin que la fréquence ν_1 du liquide est inférieure à celle du solide, et qu'elle diminue légèrement lorsque la température croît (tableau I). La méthode proposée permet donc d'atteindre indirectement la position moyenne de la bande d'absorption fondamentale dans l'ultraviolet lointain des sels ioniques et de suivre ses déplacements en fonction de la température, ce qui permet d'envisager l'application de cette méthode à l'étude du processus de la fusion.

(*) Séance du 10 juin 1963.
(1) E. MOLLWO, *Z. Phys.*, 124, 1948, p. 118. K. SAKAÏ, *Nippon Kagaku Zashi*, 77, 1956, p. 1731-1734; 78, 1957, p. 138-141, 306-309, 1108-1112 et 1257-1260; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1958, p. 501. B. R. SUNDHEIM et J. GREENBERG, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 439-441. G. HARRINGTON et B. R. SUNDHEIM, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 79, 1960, p. 950-970. G. PEDRO SMITH et C. R. BOSTON, *Disc. Faraday Soc.*, n° 32, 1961, p. 14-21.
(2) B. CLEAVER, E. RHODES et A. R. UBBELOHDE, *Disc. Faraday Soc.*, n° 32, 1961, p. 22-31.
(3) R. DE MALLEMANN, *J. Phys. Rad.*, 7, 1926, p. 295-315.
(4) J. ZARZYCKI et F. NAUDIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 634.
(5) *Ibid.*, 256, 1963, p. 1282.
(6) *Ibid.*, 256, 1963, p. 3078.
(7) A. HEYDWEILLER, *Physik. Z.*, 26, 1925, p. 526-556.
(8) W. C. WALKER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 223.
(9) J. E. EBY, K. J. TEEGARDEN et D. B. BURTON, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1099-1105.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,
52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'hydrogène dans le fer*. Note de M. **Mihran Dadian** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des échantillons de fer de différentes puretés, chargés cathodiquement en hydrogène sont observés, d'une part en microscopie optique au cours même du chargement et, d'autre part, en microscopie électronique par transmission. Il semble qu'on puisse ainsi différencier l'hydrogène atomique et l'hydrogène moléculaire et attribuer à ce dernier un écrouissage du métal.

Des essais de chargement en hydrogène cathodique sont effectués sur trois catégories de fer de pureté croissante : le fer Armco, le fer électrolytique et le fer de « zone fondue » (1).

Les éprouvettes sont préparées par laminage jusqu'à une épaisseur moyenne de 40 μ, suivi d'un recuit à 850°C en atmosphère d'hydrogène pendant 24 h, puis polies électrolytiquement.

Le chargement en hydrogène cathodique s'effectue dans une solution H_2SO_4 1 N sous une densité de courant de 0,2 A/cm^2 (2). Un dispositif spécial est réalisé pour permettre de suivre par microscopie optique, l'hydrogène sortant du métal au cours du chargement. L'une des faces

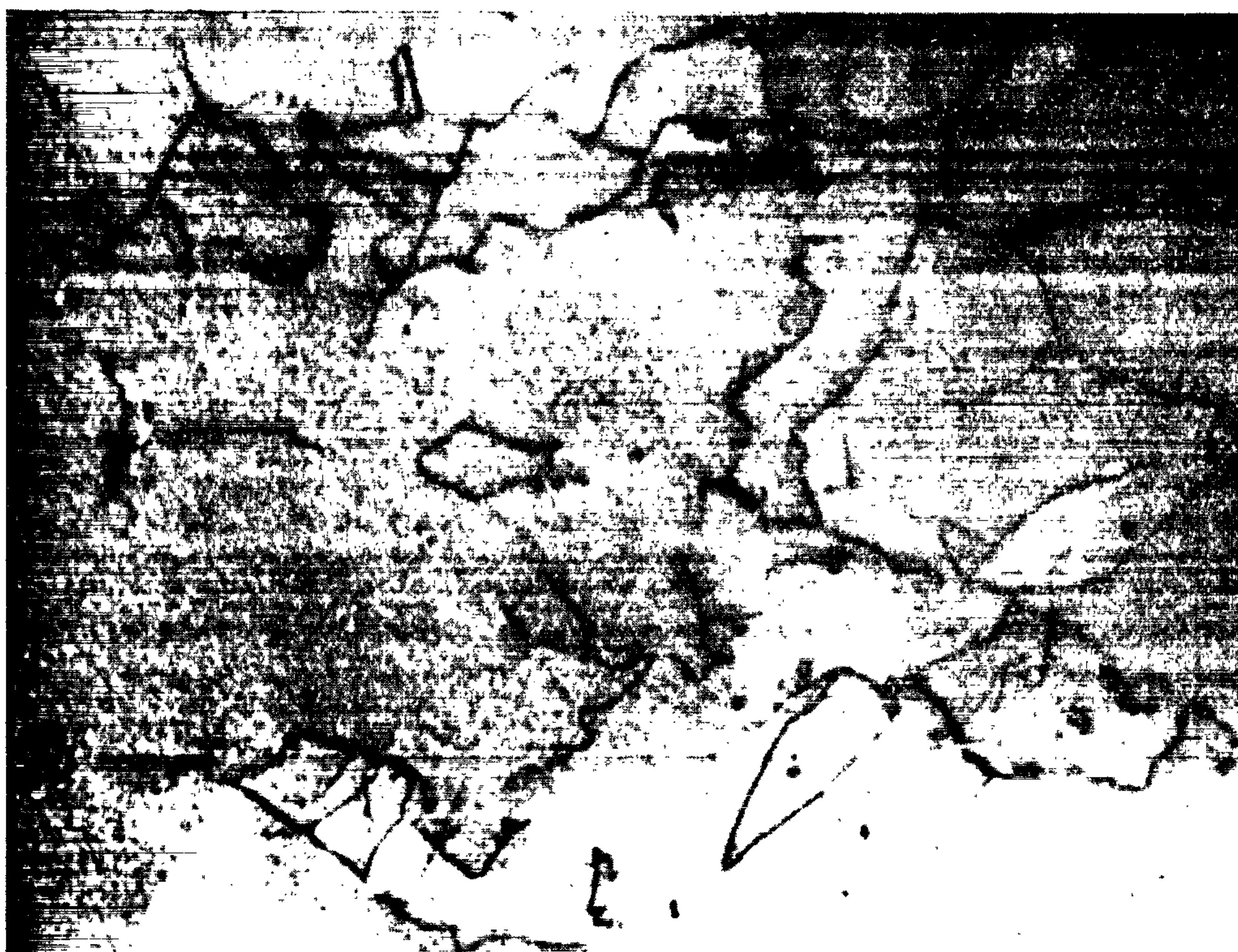


Fig. 1. — Fer Armco chargé en hydrogène pendant 30 mn. On remarque des dislocations enchevêtrées. (G × 19 000.)

de l'éprouvette est en contact avec l'électrolyte. Sur l'autre, qui sera la face de sortie de l'hydrogène, est déposée une goutte d'huile de cèdre. C'est cette dernière que l'on observe au microscope. Au bout d'un certain temps la sortie de l'hydrogène est matérialisée par la formation de bulles ([3]).

Sur le fer Armco les bulles d'hydrogène sont nombreuses et s'échappent par des soufflures, des inclusions et des fissures. Ces observations se répètent

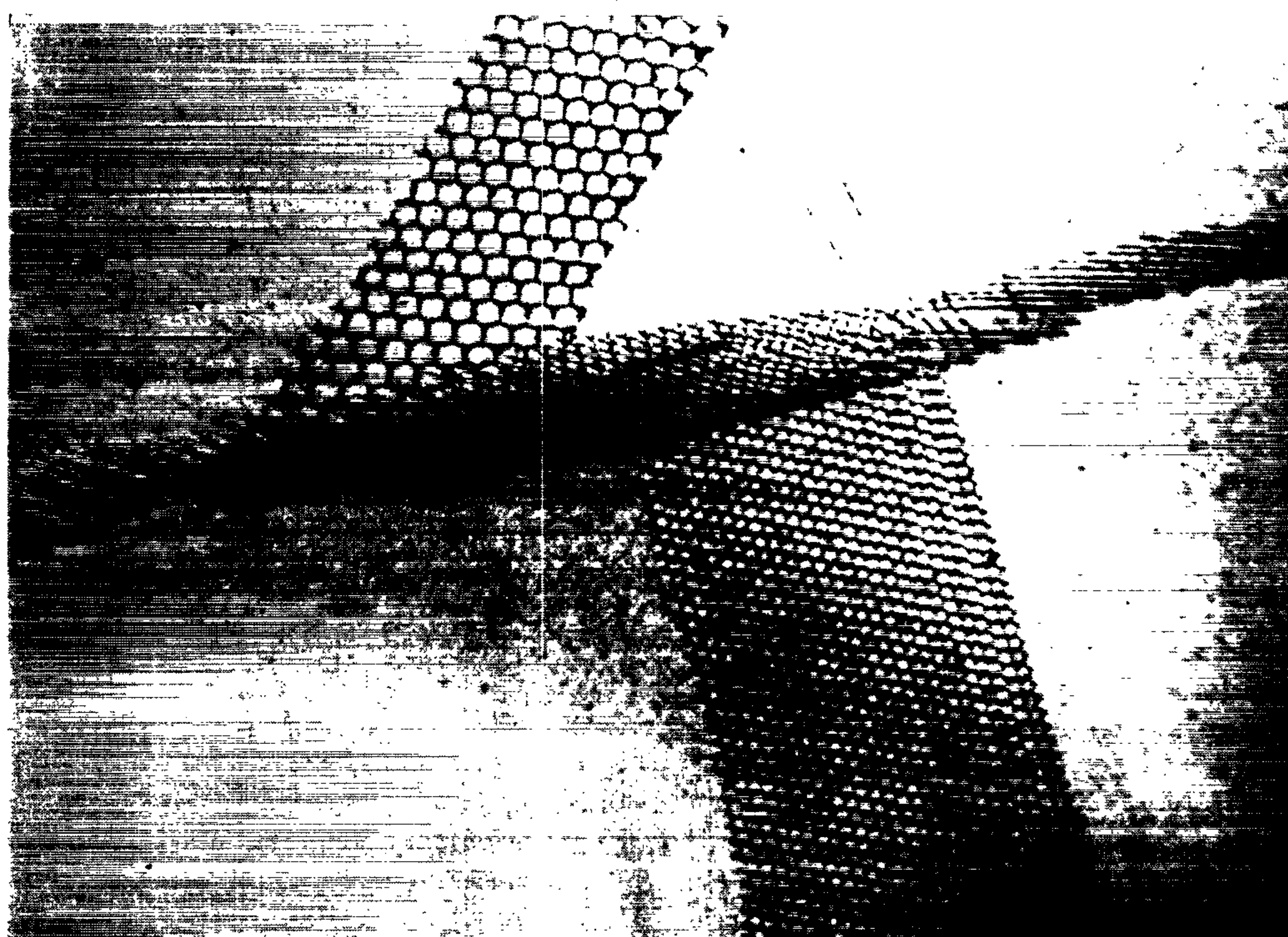


Fig. 2. — Fer Armco polygonisé et chargé en hydrogène pendant 2 h. On observe des réseaux de dislocations formant des sous-joints mais pas de dislocations enchevêtrées. (G × 23 000.)

pour le fer électrolytique avec une nette diminution du nombre des bulles. Sur le fer de « zone fondue » aucune bulle ne se forme. Cependant, si, au cours de chargement on fait une rayure à la surface du métal, l'hydrogène se dégage en cet endroit. Le fait que le dégagement se produit dès que la rayure est formée montre que l'hydrogène s'y trouve déjà présent. Il semble que la rayure joue le rôle de site de recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire.

L'observation d'échantillons analogues a été réalisée en microscopie électronique par transmission. Les éprouvettes sont amincies par dissolution anodique. On observe des dislocations enchevêtrées qui ne s'éliminent pas à la suite du départ de l'hydrogène; en particulier on les retrouve après 24 h de maintien à 110°C ou après 10 jours à l'ambiante. La figure 1

représente l'aspect de ces dislocations dans le fer Armco après 30 mn de chargement. La densité de ces dislocations diminue du fer Armco au fer électrolytique et s'annule dans le fer de « zone fondue ». Cette densité diminue également pour un même fer quand la perfection physique du réseau augmente. Ainsi le comportement du fer Armco polygonisé [(4), (5)] et chargé, se rapproche de celui du fer de « zone fondue ». La figure 2 montre un réseau de dislocations formant des sous-joints de polygonisation dans le fer Armco chargé en hydrogène. L'aspect est le même qu'avant chargement. On note l'absence de dislocations enchevêtrées même après 2 h de chargement.

L'apparition des soufflures et des dislocations dans le métal a donc lieu simultanément. C'est également dans ce cas qu'on observe le dégagement de l'hydrogène. Il semble donc que l'écrouissage du fer puisse être lié à la présence d'hydrogène moléculaire.

On peut penser que dans le fer de haute pureté, le réseau n'est pas perturbé par l'hydrogène, puisque celui-ci reste à l'état atomique ou protonique; ce qui paraît confirmer une hypothèse récente (6). La recombinaison des atomes d'hydrogène en molécules s'effectue dans le métal en présence d'impuretés chimiques ou d'imperfections physiques. Des dislocations sont alors créées localement qui demeurent même après l'élimination de l'hydrogène.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(2) S. BESNARD, *Rev. Met.*, 1959, p. 163 et 681; *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 245.

(3) M. DADIAN, *Thèse 3e cycle*, 1961; *Soudage et Techniques connexes*, mars-avril 1962.

(4) G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 18.

(5) J. MONTUELLE, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, no N. T. 100, 1961.

(6) B. LE BOUCHER, 5e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1961, p. 55.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Influence de la structure des cétones saturées sur leur transition* $n \rightarrow \pi^*$. Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Alain Bienvenüe**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'influence de l'environnement du carbonyle sur la fréquence de la transition $n \rightarrow \pi^*$ (région de 35 000 cm^{-1}) est exprimée, à l'aide d'une relation linéaire d'énergie libre, en faisant appel à deux paramètres structuraux, par l'équation suivante :

$$\Delta E^{T}_{kcal/mole} = -46,1\ \Sigma\sigma^* + 4,2\ (n - 6) + 0,1.$$

Quelques relations du type « structure-propriété spectrale » ont été proposées pour rendre compte de la sensibilité de certaines transitions, connues en ultraviolet, à l'environnement structural du chromophore. La plupart des travaux ont pour but de relier la position des bandes d'absorption à la structure des composés, à l'aide de paramètres caractérisant le nombre de substituants et leurs positions relatives.

Pour les α-énones et certains composés à chromophores C=C et C=O, R. B. Woodward et K. Hirayama ont proposé des relations empiriques du type $\lambda_{calc} = \lambda_R + \Delta\lambda_R$, où $\Delta\lambda_R$ dépend de la structure du composé étudié; la précision des valeurs obtenues est faible ($\mp$ 5 mμ), mais suffisante pour certaines identifications de structure. L'un de nous et P. Maroni [1] ont étudié une influence structurale plus précise, bien que plus faible, celle des effets des groupes alkyles sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones. Cette étude systématique a permis, avec l'hypothèse de la « *structure réduite* », *notion du carbonyle avec son environnement efficace*, de proposer une corrélation empirique, qui rendait compte des résultats expérimentaux (erreur quadratique moyenne inférieure à $\pm$ 0,2 mμ). Ces relations gardent un caractère empirique et peu d'essais ont été tentés pour les justifier, soit théoriquement, à partir des méthodes de calcul quantique des données spectrales, soit, dans le cadre moins ambitieux des théories électroniques de la chimie organique, à l'aide des paramètres assez généraux admis pour exprimer quantitativement les effets inductifs d'hyperconjugaison ou de résonance.

Nous avons cherché à interpréter l'influence structurale de l'environnement sur le carbonyle des cétones saturées en utilisant, pour l'étude d'une série de ces produits, le « principe des relations linéaires d'énergie libre » de J. N. Bronstedt et L. P. Hammett qui a conduit à la séparation des diverses influences des radicaux. Le premier effet d'un groupe alkyle considéré généralement est l'effet polaire ou inductif. En série aliphatique, l'effet polaire σ^* des substituants sur un centre réactionnel, calculé à l'aide de l'équation cinétique d'Ingold-Taft [2], présente un caractère général certain qui a permis son utilisation, non seulement en cinétique chimique,

mais aussi pour rendre compte de certaines variations de propriétés moléculaires (spectres infrarouges, moments dipolaires).

Dans l'ultraviolet, l'énergie de la transition $n \to \pi^*$ du carbonyle est directement utilisable, si le travail nécessaire, pour passer de l'état fondamental à l'état excité, est proche de la réversibilité. Dans les conditions classiques de température, volume et pression constants, elle correspond alors à la variation d'énergie libre entre les deux états, ce qui justifie la recherche d'une expression du type $\Delta\nu = f(\sigma^*)$.

Pour éviter les influences de la solvatation, variables dans la série des cétones, nous avons choisi comme solvant l'hexane, où les interactions

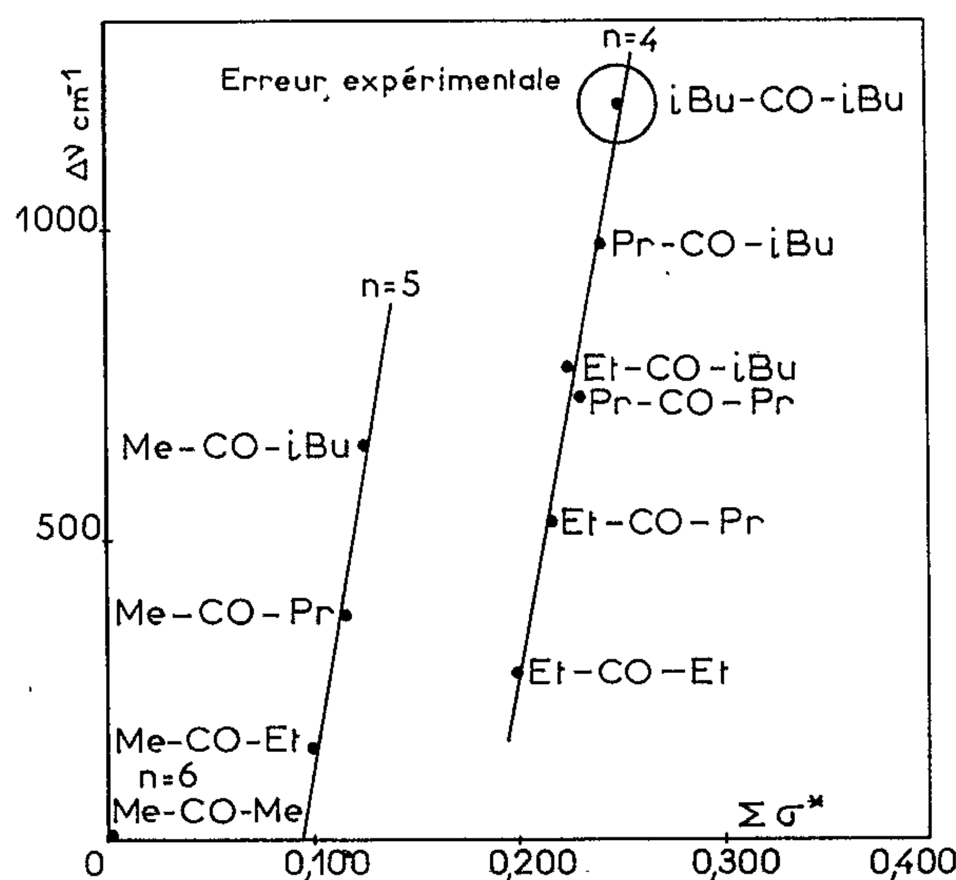


Fig. 1 - $\Delta\nu = \nu_A - \nu_{RR'}$ en fonction de $\Sigma\sigma^*$ de R.W. TAFT
n est le nombre d'hydrogénes en α du CO

solvant-soluté sont minimes. Pour l'établissement d'une relation « énergie-structure », le choix d'une référence est nécessaire et nous avons pris l'acétone. Dans ces conditions, la substitution progressive des radicaux alkyles aux atomes d'hydrogène α ne peut pas être envisagée simplement comme un changement de l'effet polaire σ^* ; le nombre d'hydrogènes α peut avoir une influence sur le centre réactionnel ainsi que cela est démontré par ailleurs ([3]). Effectivement nous avons constaté, pour les cétones retenues dans cet article (c'est-à-dire pour celles dont les radicaux sont le méthyle, l'éthyle, le propyle et l'isobutyle), que la corrélation utilisant un seul paramètre, l'effet polaire, n'est pas satisfaisante; celle qui tient compte de l'influence du nombre des hydrogènes α est plus que correcte. L'équation (1) conduit à la forme explicite (2), obtenue par une méthode des moindres carrés :

$$\Delta\nu_{RR'} = \rho\Sigma\sigma^* + (n - 6)\,h \qquad (n \leq 6), \tag{1}$$

$$\Delta\nu_{RR'}^{cm^{-1}} = -16\,130\,\Sigma\sigma^* + 1490\,(n - 6) + 42, \tag{2}$$

soit, en kilocalories,

$$\Delta E^{T}_{\text{kcal/mole}} = -46,1\ \Sigma\sigma^{*} + 4,2\ (n-6) + 0,1. \tag{2'}$$

Le coefficient de corrélation multiple est R = 0,990, la déviation standard δ = 0,21. La déviation moyenne, entre les valeurs expérimentales et calculées, est de 0,14 kcal/mole, donc inférieure à l'erreur expérimentale moyenne (0,17 kcal/mole).

La figure 1 illustre la précision de cette corrélation. Le point expérimental, correspondant à la di-isobutylcétone se situe à la limite de l'erreur constatée pour les autres valeurs. Dans la figure 2, $\Delta\nu_{RR'}$ est porté en fonction de $\Sigma\sigma^{*}$: cette représentation met en évidence la séparation

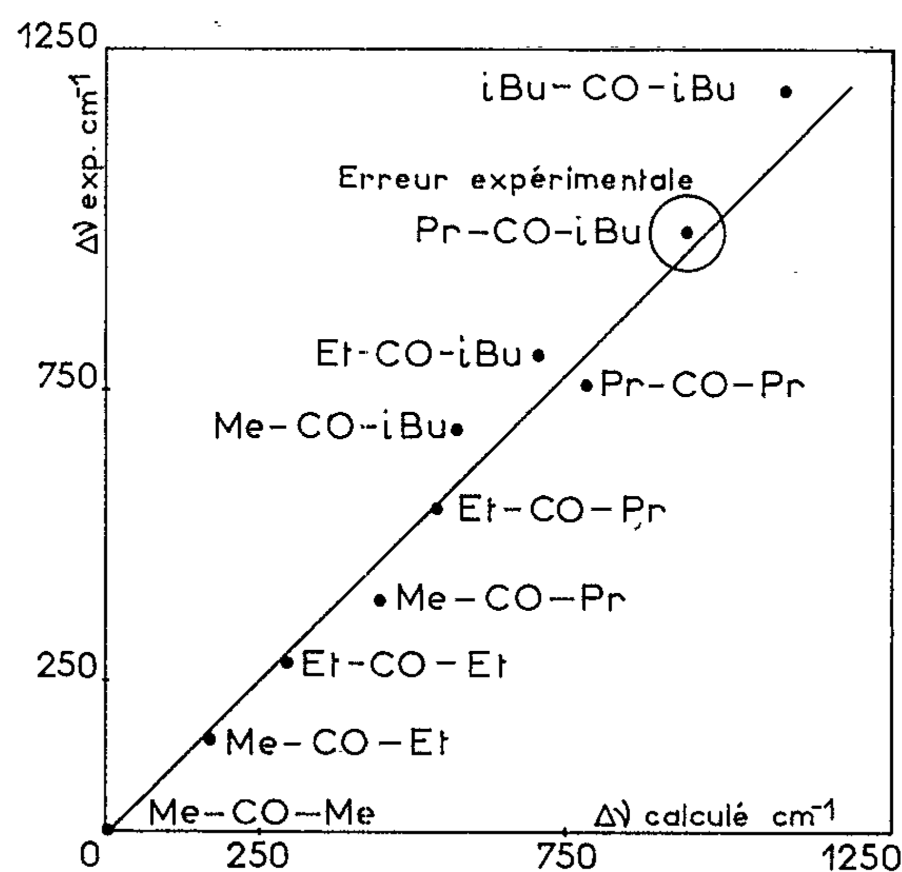


Fig. 2 - Vérification de $\Delta\nu_{RR'} = \rho\Sigma\sigma + (n-n_0)h$
$\Delta\nu$ expérimental = f ($\Delta\nu$ calculé)

des deux effets. Le point origine correspond à l'acétone, et les deux droites (4) et (5) aux familles de cétones à 4 et 5 atomes d'hydrogènes α. Ces corrélations partielles sont excellentes pour tous les cas, y compris celui de la di-isobutylcétone. On constate que les deux droites (4) et (5) ne sont parallèles qu'en première approximation, ce qui explique la légère déviation de la di-isobutylcétone dans la corrélation générale [équation (2)].

Cette analyse montre qu'il est nécessaire de faire appel à plus d'un paramètre structural pour aboutir à une corrélation satisfaisante.

Une relation « réactivité-structure » pour des cétones a été développée par R. W. Taft et M. M. Kreevoy [3] pour les équilibres d'hydrogénation du type Verley-Meerwein-Ponndorf; elle se met sous la forme de l'équation (3) ci-dessous, à deux paramètres structuraux :

$$\Delta\Delta F^{0}_{\text{kcal/mole}} = -6,39\ \Sigma\sigma^{*} + 0,54\ (n-6) + 0,6, \tag{3}$$

avec R = 0,982; δ = 0,50 et une déviation moyenne de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale : 0,4 kcal/mole.

L'équation apparaît valable pour les cétones, mais n'est pas calculable sans faire appel à un domaine plus large, qui s'étend aussi aux aldéhydes. Le paramètre $h = 0,54$ s'interprète comme un effet d'hyperconjugaison. Dans notre équation (2), le paramètre h est en tous points comparable, mais sa valeur est beaucoup plus élevée : $h = 4,2$. Remarquons que, pour des relations aussi différentes, « réactivité-structure » d'une part, et « propriété spectrale-structure » d'autre part, le parallélisme des corrélations (2) et (3) reste excellent : les rapports ρ/h calculés pour les équations (2) et (3) sont très proches, 10,9 pour celui relatif à la transition $n \rightarrow \pi^*$, et 11,8 pour l'hydrogénation des cétones.

Dans une prochaine publication, l'équation (2) sera considérée comme une forme limite d'une équation plus générale.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) J.-É. Dubois, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7, 1956, p. 1058; P. Maroni et J.-É. Dubois, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 138.

(2) R. W. Taft, in *Steric effects in Organic Chemistry*, M. S. Newman, 1956, John Wiley and Sons, New-York.

(3) M. M. Kreevoy et R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5590; 79, 1957, p. 4011.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution des isopolyvanadates réduits, en milieu alcalin.* Note (*) de Mme **Simone Ostrowetsky** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

De même qu'il existe des isopolymolybdates réduits (1), on a pu mettre en évidence l'existence d'isopolyvanadates réduits dont la structure est différente selon le pH du milieu réactionnel. En milieu alcalin il n'existe qu'un seul type $\left(H \begin{matrix}V_2^{V}\\V_4^{IV}\end{matrix} O_{15}\right)^{-}$, correspondant à un rapport $V^{5+}/V^{4+} = 1/2$.

A l'état solide, de nombreux composés mixtes V^{5+} — V^{4+} ont été décrits (2), soit qu'ils existent à l'état naturel comme la Vanoxite, ou qu'ils aient été isolés, mais la multiplicité même des composés pouvait laisser supposer qu'il s'agissait dans certains cas de mélanges. Aussi a-t-on entrepris une étude en solution, à la fois des hypovanadates, c'est-à-dire du vanadium tétravalent en milieu alcalin, et de mélanges de V^{5+} (à l'état d'ortho, pyro ou métavanadate) et d'hypovanadate. L'étude spectrophotométrique montre que pour des pH supérieurs à 10, il n'existe aucun composé mixte, les spectres des mélanges étant la superposition des spectres des constituants pris séparément. Pour des pH compris entre 7 et 10, l'étude a été faite, soit dans des milieux de force ionique constante et élevée, soit dans des tampons ammoniacaux, le vanadium tétravalent ne donnant pas de complexe avec ceux-ci.

En maintenant constante et égale à 2.10^{-2}, 10^{-2} ou 5.10^{-3} M la concentration en V^{5+}, on a fait varier le rapport V^{5+}/V^{4+} en ajoutant des volumes variables de $VOSO_4$ 1 M ou 0,1 M. Après avoir attendu 20 h à température ordinaire, temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre, on mesurait la densité optique des différentes solutions à plusieurs longueurs d'onde. En portant les valeurs de ces densités optiques en fonction du nombre d'atomes gramme de V^{4+} par atome-gramme de V^{5+}, on constate qu'elles croissent linéairement puis restent constantes. L'intersection des deux droites correspond à 2 équiv de V^{4+} par V^{5+} (*fig.* 1).

En se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec des solutions plus concentrées, on a préparé différents sels du composé, afin de les isoler. En tampon NH_4OH 1 M et NH_4Cl 2 M 1/1, avec des concentrations 10^{-1} M en V^{5+} et 2.10^{-1} en V^{4+}, on isole le sel d'ammonium sous forme de fines aiguilles noires, très brillantes.

Afin d'en faciliter l'analyse on a aussi isolé les sels de sodium et de potassium. A 40 ml d'une solution 0,5 M de métavanadate de sodium, on ajoute 5 ml de lessive de soude afin d'éviter lors de l'addition du sulfate de vanadyle, la formation de décavanadate de sodium, très lent ensuite à donner du métavanadate. La solution de pyrovanadate ainsi obtenue est longuement désoxygénée dans la cellule d'un pH-mètre, et l'on y

ajoute, toujours en atmosphère d'azote, 40 ml de sulfate de vanadyle 1 M, puis l'on ajuste le pH à 8,50 avec de la lessive de soude. La solution gris vert très foncé ainsi obtenue est additionnée de 15 g de NaCl cristallisé et conservé à l'abri de l'air pendant 2 à 3 jours. Les cristaux sont ensuite filtrés en atmosphère d'azote, lavés avec un peu d'eau, d'éthanol et d'éther de pétrole, puis séchés sous vide et analysés.

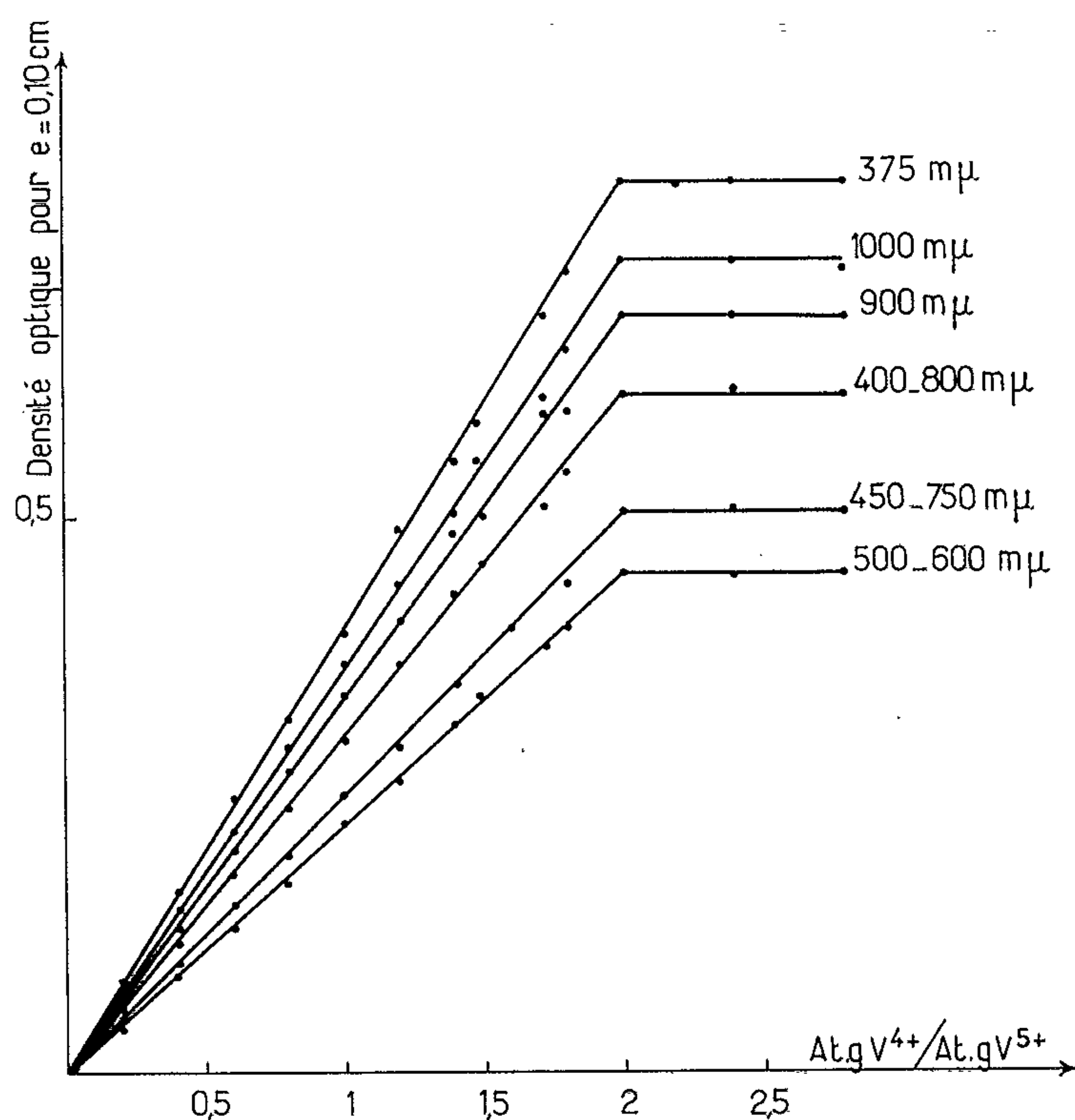


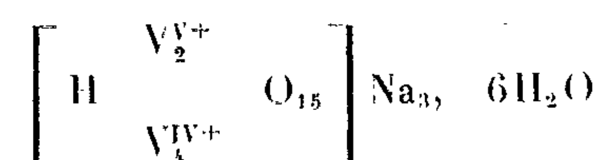
Fig. 1.

Le vanadium tétravalent est dosé manganimétriquement, en milieu très acide, et le vanadium pentavalent par réduction par le sel de Mohr en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

Le dosage simultané du vanadium total et du sodium est effectué par titrage alcalimétrique par NaOH après transformation du produit en pervanadate par l'eau oxygénée.

On trouve ainsi un rapport V total/Na égal à 1/2, ce qui implique une structure, au minimum hexacondensée.

La formule probable du composé, qu'on n'a pu vérifier par cryoscopie à cause de sa trop faible solubilité serait donc



$$\left[H \begin{matrix} V_2^{V+} \\ V_4^{IV+} \end{matrix} O_{15} \right] Na_3, \quad 6H_2O$$

Le produit solide est obtenu avec un rendement de 80 %.

Le spectre de sa solution est identique à ceux obtenus par mélange de solutions, dans les conditions où il a été mis en évidence (*fig.* 2).

On a préparé de la même façon le sel de potassium. L'étude spectrophotométrique et potentiométrique de ce composé montre que, par acidification, il donne d'autres composés renfermant du V^{5+} et du V^{4+}, étudiés

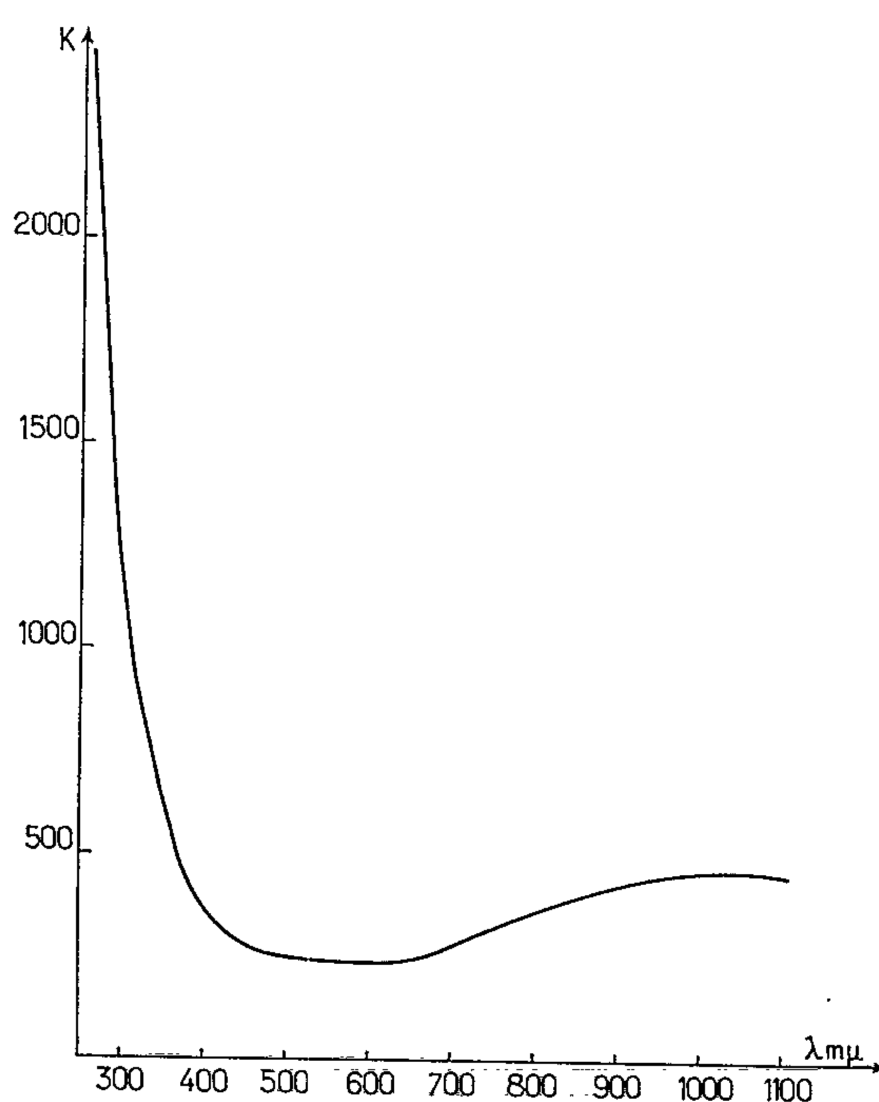
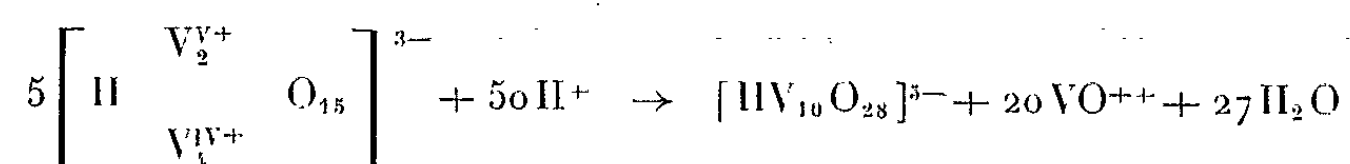


Fig. 2.

par ailleurs, et se décompose finalement en décavanadate et VO^{++} selon l'équation globale



$$5\left[H \begin{matrix} V_2^{V+} \\ \\ V_4^{IV+} \end{matrix} O_{15}\right]^{3-} + 50\,H^+ \rightarrow [HV_{10}O_{28}]^{5-} + 20\,VO^{++} + 27\,H_2O$$

En milieu alcalin, on n'observe pas de point équivalent correspondant à la formation du sel neutre et l'addition de soude n'a pour effet que de provoquer la destruction du composé. Cette décomposition n'est pas instantanée et il faut attendre également une vingtaine d'heures pour être à l'équilibre.

Le composé est entièrement décomposé en orthovanadate et hypovanadate, ainsi que le montrent les études — polarographique et spectrophotométrique — lorsqu'on a ajouté 0,75 équiv de soude par V^{4+}. Ceci se traduit sur la courbe de titrage par un point équivalent assez net à pH 10,75.

L'équilibre de formation ou de décomposition s'écrirait donc



$$\left[H \begin{matrix} V_2^{V+} \\ \\ V_4^{IV+} \end{matrix} O_{15} \right]^{3-} + 3OH^- \rightleftarrows 2VO_4H^= + V_4O_9^= + H_2O$$

La constante de cet équilibre a été calculée pour diverses concentrations du complexe et dans des milieux de pH différents. On trouve ainsi $K_D = 2{,}8.10^8$.

La loi d'action des masses appliquée à l'équilibre permet d'écrire

$$\frac{[VO_4H^=]^2[V_4O_9^=]}{\left[H \begin{matrix} V_2^{V+} \\ \\ V_4^{IV+} \end{matrix} O_{15} \right]^{3-}} = K_D[OH^-]^3$$

soit, sous forme logarithmique,

$$2\log[VO_4H^=] + \log[V_4O_9^=] - \log[\text{complexe}] = 3\,pH + \log K_D - 42.$$

On pourrait vérifier que la courbe expérimentale

$$pH = f(2\log[VO_4H^=] + \log[V_4O_9^=] - \log[\text{complexe}]$$

obtenue à partir des nombres du tableau ci-dessous, est une droite de pente égale à 1/3 et dont l'ordonnée à l'origine vérifie la valeur de la constante.

$[V^{5+}]_{total}$.	$[V^{4+}]_{total}$.	$\left[H \begin{matrix} V^{5+} \\ V_4^{4+} \end{matrix} O_{15} \right]^{3-}$.	$[V_4O_9^=]$.	$[VO_4H^=]$.	pH.
$1{,}96.10^{-2}$	$1{,}90.10^{-3}$	$2{,}24.10^{-4}$	$2{,}5\ .10^{-4}$	$1{,}91.10^{-2}$	10
2,10 »	3 »	4,35 »	3,15 »	2,01 »	10
2,20 »	3,8 »	5,7 »	3,8 »	2,09 »	10
2,10 »	5,9 »	8,27 »	4,5 »	1,94 »	10
2 »	5,7 »	8,55 »	5,7 »	1,83 »	10
2 »	6,84 »	$1{,}2\ .10^{-3}$	5,13 »	1,76 »	10
$7{,}3\ .10^{-3}$	10^{-2}	2,2 »	3 »	$2{,}9\ .10^{-3}$	9,2
5 »	$6{,}8\ .10^{-3}$	1,51 »	1,9 »	2 »	9,2
6 »	8,65 »	1,96 »	2 »	2,08 »	9,1
5 »	9,8 »	2,35 »	10^{-4}	3.10^{-4}	8,5

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) S. OSTROWETSKY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1068.

(2) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 2e édition, XII, p. 234.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des traitements susceptibles de favoriser la réduction électrolytique de l'oxyde magnétique de fer.* Note (*) de MM. **Pierre Dugleux** et **Raymond Gotkovsky**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde magnétique obtenu par précipitation n'est pas directement réductible sur cathode. Deux traitements différents lui permettent d'acquérir cette propriété : un recuit sous vide entretenu à une température supérieure à 570°C ou une réduction très légère à une température qui peut être choisie à l'intérieur de l'intervalle où la réaction est possible.

La réduction électrolytique des substances minérales, utilisée par P. Jolibois (1), présente un intérêt pratique et permet d'obtenir des métaux ayant des caractéristiques physicochimiques particulières; elle est également susceptible d'apporter une contribution à la connaissance de l'état solide. Jusqu'à maintenant, nos recherches ont été consacrées à la réduction des oxydes de fer [(2), (3)], particulièrement de l'oxyde magnétique; elles ont montré que cet oxyde n'est réductible par l'hydrogène sur cathode de platine, que dans certaines conditions :

a. Préparé par réduction de l'oxyde ferrique au moyen du mélange hydrogène-vapeur d'eau à 450°C, il est spontanément réductible.

b. Préparé par précipitation, il doit être au préalable porté sous vide entretenu à une température supérieure à 570°C. La réduction est alors d'autant plus facile que cette température θ est plus voisine de 570°C et la durée du traitement thermique plus longue; nous avons choisi 6 h à 600°C.

Les impuretés contenues dans l'oxyde initial ont une importance déterminante sur son comportement ultérieur. La préparation utilisée a déjà été décrite [(2), (3)]. Un précipité de $Fe(OH)_2$ est obtenu par action de l'ammoniaque sur du sulfate ferreux, il est ensuite soumis à une oxydation partielle par addition à l'ébullition d'une quantité juste suffisante de nitrate d'ammonium; le nitrate de potassium n'est plus utilisé à cause de l'effet inhibiteur (3) des ions alcalins. Étant donnée la présence de l'ion SO_4^{--} dans l'eau mère, il est probable que la courte ébullition destinée à permettre l'oxydation partielle de $Fe(OH)_2$ n'entraîne pas une diminution sensible de la surface spécifique du précipité obtenu [(3), (4)].

La cathode est en platine, l'électrolyte est une solution de soude à 1 %. Les résultats obtenus seraient différents si la concentration de la soude dépassait 10 % environ (5).

Déterminons la nature du processus par lequel un échantillon d'oxyde Fe_3O_4 qui n'est pas susceptible d'être réduit par l'hydrogène électrolytique (et dont l'irréductibilité n'est pas due à la présence d'un inhibiteur), devient réductible après un traitement sous vide à la température θ. Les renseignements fournis par la bibliographie et par nos expé-

riences ne permettent pas de retenir l'hypothèse suivant laquelle une modification physique qui apparaîtrait au-dessus de 570°C se maintiendrait après un retour à l'ambiante; nous avons donc cherché une explication chimique du phénomène. Un très léger dégagement gazeux ayant lieu lorsque la température s'élève, nous avons procédé à l'enregistrement du volume et à l'analyse des gaz émis au cours du chauffage sous vide en évitant au moyen d'un piège à — 80°C, que les vapeurs dégagées par la graisse des rodages ne puissent réagir avec l'oxyde.

Les résultats obtenus montrent que deux réactions se succèdent; les températures pour lesquelles la vitesse du dégagement gazeux est maximale sont respectivement égales à 360 et 630°C pour une loi de chauffe de 100°/h; entre 500 et 600°C la vitesse décroît très notablement, elle est presque nulle dans certains cas. L'analyse montre que les gaz dégagés au cours de ces deux réactions sont de nature différente (tableau I). Au-dessous

TABLEAU I.

		GAZ DEGAGES (≠ t.p.n).			
Magnétite		entre 200 et 500°C		entre 600 et 800°C	
N°	Poids	Volume	Analyse	Volume	Analyse
13	6 g	7,5 cm^3	11 % SO_2, 78 % CO_2	1 cm^3	70 % SO_2, 25 % CO_2
16	6	5	8 % – 80 % –	2,8	64 % – 25 % –
16	10	3,8	34 % – 65 % –	4,4	90 % – 8 % –

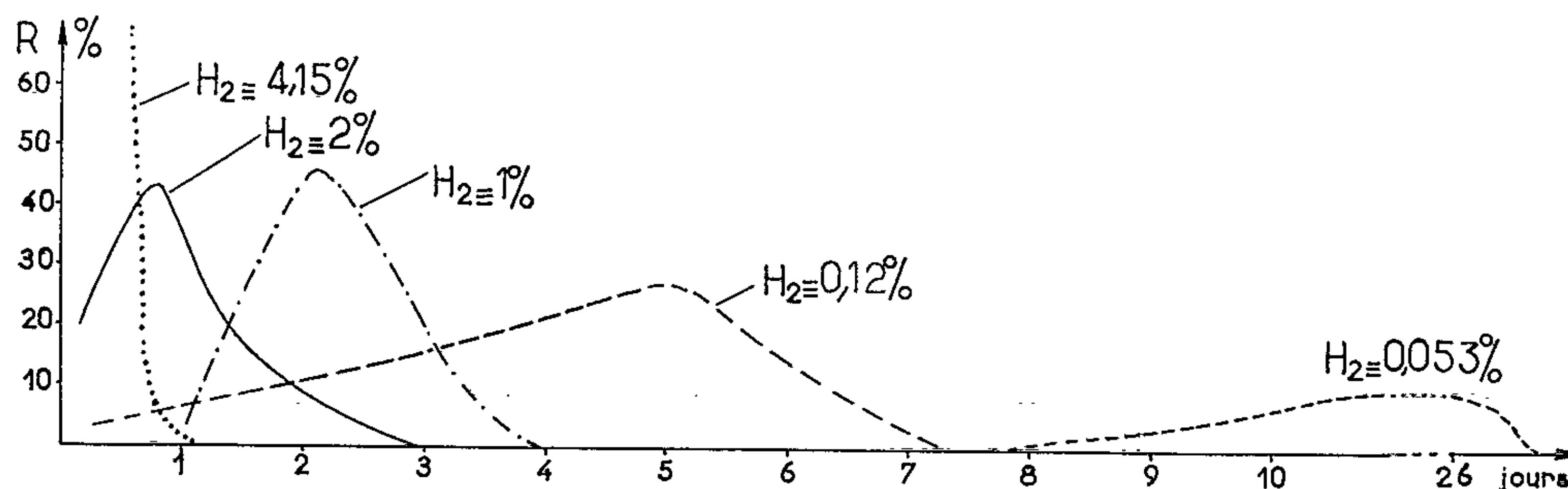
de 500°C, le mélange est constitué de CO_2, d'une faible quantité de SO_2 et de traces d'autres gaz non identifiés. Au-dessus de 600°C, c'est le SO_2 qui constitue la portion principale du dégagement. Il en est ainsi jusqu'à 1 000°C où apparaît de l'oxygène dont l'origine n'est pas, *a priori*, due à une dissociation de l'oxyde.

La seule explication de ces résultats est d'admettre l'existence de réactions en phase solide, entre la magnétite et les impuretés fixées au moment de sa préparation : d'une part des traces de produits organiques présents dans l'ammoniaque, d'autre part le sulfate d'ammonium formé dans l'eau mère. D'autres réactions sont susceptibles de favoriser une réduction électrolytique ultérieure. Ainsi que le suggèrent des recoupements concernant un nombre important d'expériences et relatifs en particulier aux propriétés de Fe_3O_4 obtenu par chauffage de l'oxyde ferrique dans le mélange hydrogène-vapeur d'eau, il apparaît que le fait d'obtenir une magnétite par un processus réducteur est déterminant quant à sa réactivité vis-à-vis de l'hydrogène cathodique.

Nous avons donc étudié le comportement sur cathode de l'oxyde magnétique obtenu par précipitation et préalablement soumis à une très légère réduction. Une certaine quantité d'oxyde Fe_3O_4 précipité est d'abord portée sous vide à la température choisie, puis mise en contact avec un

volume connu d'hydrogène. Les différents paramètres : quantité d'hydrogène, température (250-600°C), durée du traitement réducteur, ont fait l'objet d'une étude systématique; l'influence de la nature de l'agent réducteur sera envisagée dans un travail ultérieur.

Le graphique ci-dessous caractérise l'influence de la quantité d'hydrogène; cette variable est représentée par la proportion en pour-cent de magnétite que la quantité d'hydrogène mis en œuvre pourrait réduire à l'état de fer (notée $H_2 \equiv$). Le traitement est effectué à 450°C pendant 20 h; après refroidissement, un échantillon est prélevé pour déterminer le cristallogramme qui ne présente pas de modifications visibles par rapport à celui de Fe_3O_4. Le produit est alors mis sur cathode. L'allure de la courbe



reliant le rendement faradique R de la réduction électrolytique au temps évolue en fonction de la valeur de $H_2 \equiv$ choisie mais la réduction de la magnétite en fer est toujours pratiquement totale (95 à 100 %), seule varie la durée nécessaire pour l'atteindre (3 jours lorsque $H_2 \equiv 2$ %, 27 jours lorsque $H_2 \equiv 0{,}053$ %).

L'influence des deux autres paramètres (température à laquelle s'effectue la réduction préalable et durée de celle-ci) est faible à condition que le frittage ne soit pas suffisant pour diminuer notablement la réactivité du produit final et que la quantité d'hydrogène utilisé ait le temps de réagir en totalité.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) P. Jolibois et A. Sancelme, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1007; A. Sancelme, *Thèse*, Paris, 1952.

(2) A. Boullé, M. Dominé-Bergès et P. Dugleux, *XVIe Congrès international de Chimie*, Paris, 1957.

(3) P. Dugleux, M. Dominé-Bergès et A. Boullé, *XVIIe Congrès international de Chimie*, Munich, 1959; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1603.

(4) A. Michel, C. Lilin et M. Lensen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 283.

(5) V. P. Galushko, E. F. Zavgorodnjaja et L. K. Gaivoronskaya, *Zh. prikl. Khim.*, 33, 1960, p. 1546.

(*Laboratoire de Chimie,*
École Nationale Supérieure des Mines de Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système titane-soufre au voisinage de la composition* TiS. Note (*) de MM. **Yves Jacquin** et **Yves Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la zone de composition du système Ti-S comprise entre les rapports en atomes S/Ti = 1,38 et S/Ti = 0,97, les limites de stabilité en composition à 1000°C des différentes phases non stœchiométriques rencontrées ont été précisées. Il existe une phase caractérisée par une maille du type NiAs, une phase caractérisée par une maille rhomboédrique complexe, une phase caractérisée par une maille encore inconnue, et une phase caractérisée par une maille monoclinique. Dans tout ce domaine de composition, les sulfures réagissent plus ou moins avec la silice pour donner naissance à du sesquioxyde de titane et à du siliciure de titane.

La région du diagramme titane-soufre comprenant les sulfures de composition voisine de TiS a déjà fait l'objet d'études particulières. Les plus récentes sont celles de Hahn et Harder ([1]), Hahn et Ness ([2]), Bartram ([3]) et Abendroth ([4]). Il restait toutefois à préciser le nombre de phases rencontrées, leurs limites et leurs conditions d'existence; c'est l'objet de cette Note qui s'inscrit ainsi dans le cadre de l'étude d'ensemble, entreprise par le laboratoire, des domaines homogènes qui figurent dans le système titane-soufre ([5]).

Les sulfures sont préparés par synthèse directe à 1 000°C. Les éléments pesés en proportions convenables sont placés dans un creuset d'alumine frittée enfermé dans une enceinte de silice transparente vide d'air. L'expérience montre que, pour des teneurs élevées en titane, la silice est rapidement attaquée et subit une dévitrification qui, normalement, ne devrait se produire qu'à plus haute température. Ces phénomènes se traduisent par une opacification de la paroi de l'enceinte réactionnelle qui se recouvre de pellicules formées d'un mélange d'oxyde de titane Ti_2O_3, de siliciure de titane Ti_5Si_3 et de cristobalite α, en quantités et en proportions variables d'une expérience à l'autre.

Ces réactions parasites du titane avec la silice entraînent un appauvrissement en métal du sulfure formé; c'est pourquoi chaque sulfure a été analysé par grillage oxydant à l'air à 900°C, afin d'en connaître la composition exacte en fin de préparation.

Pour assurer aux produits préparés une bonne homogénéité en composition, les sulfures, après avoir subi un premier traitement thermique d'une semaine à 1 000°C, sont soigneusement séparés des produits de réactions secondaires, puis broyés au mortier et comprimés sous forme de pastilles. Celles-ci, placées dans un creuset d'alumine frittée, subissent alors un second traitement thermique d'une semaine à 1 000°C.

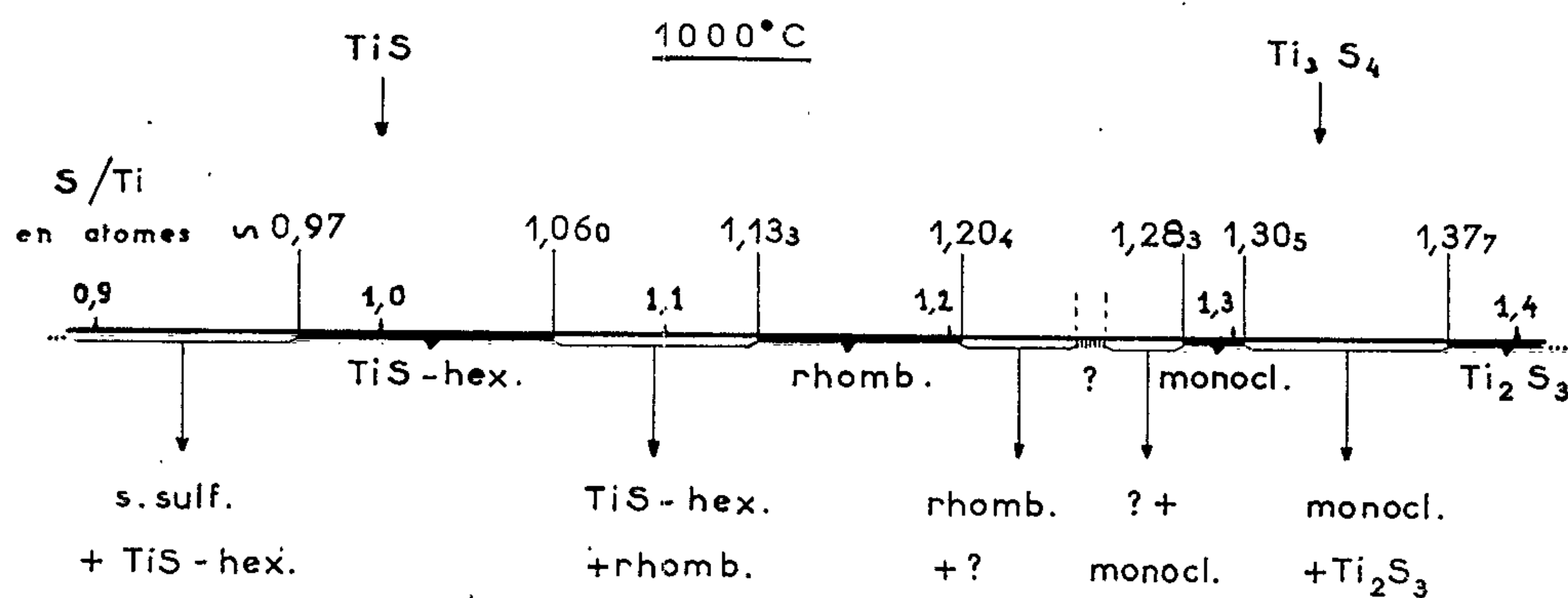
Les sulfures ont été examinés par rayons X en utilisant un montage classique du type Seemann-Bohlin asymétrique associé à un monochromateur à lame de quartz courbée. Un filtre d'aluminium de 4/100 de millimètre d'épaisseur supprimait le rayonnement de fluorescence du titane

excité par la radiation CuK_α. Cette technique permet de déceler l'apparition de raies faibles supplémentaires dans le diagramme caractéristique d'une phase déterminée. C'est sur ce critère que nous nous sommes fondés pour le choix des limites de phase.

Dans le domaine des compositions comprises entre les rapports en atomes S/Ti = 0,97, limite riche en titane de la phase TiS et S/Ti = 1,377, limite riche en titane de la phase Ti_2S_3, on rencontre successivement les mailles suivantes :

— une maille hexagonale du type NiAs signalée par Schönberg [6] qui sera appelée par la suite TiS-Hex.;

— une maille de symétrie rhomboédrique décrite par Hahn et Harder [1], puis par Bartram [3] dont les paramètres, pris dans le système hexagonal, se déduisent de ceux de la maille précédente en conservant l'axe *a* et en multipliant l'axe *c* par 4;



Représentation schématique des différents domaines homogènes du diagramme titane-soufre compris entre Ti_2S_3 et TiS.

(Les limites de phases sont connues avec une précision meilleure que 1 %.)

— une maille de symétrie monoclinique, dont les paramètres ont été déterminés récemment par l'un de nous [7];

— une maille Ti_2S_3 décrite par Hahn et Harder [1] et Wadsley [8], dont le domaine d'existence a déjà été précisé [9].

Nous avons retrouvé l'ensemble de ces mailles et nous avons pu déterminer les limites en composition des différentes phases qu'elles caractérisent si les sulfures sont préparés à 1 000°C. L'ensemble de ces résultats est porté sur la figure 1. Leur examen appelle quelques remarques :

— Les sulfures dont les compositions sont comprises entre S/Ti = 1,204 et S/Ti = 1,283 présentent des diagrammes de diffraction caractéristiques d'un système biphasé; lorsque la composition est voisine de S/Ti = 1,204, aux raies de diffraction de la maille rhomboédrique s'ajoute un ensemble de raies supplémentaires, et lorsque S/Ti est voisin de 1,28, ces mêmes raies s'ajoutent à celles de la maille monoclinique. Ce fait d'expérience

s'interprète en admettant que ces raies supplémentaires correspondent à une phase nouvelle dont le domaine d'existence très étroit se situe au voisinage immédiat de S/Ti = 1,25 et dont nous n'avons pas encore déterminé les paramètres. Il est intéressant de rappeler que Picon [10] avait déjà signalé l'existence d'un sulfure de titane répondant à la formule Ti_4S_5.

— Il faut bien insister sur le fait que c'est seulement à la suite du second traitement thermique effectué sur des produits comprimés qu'on a pu obtenir des produits biphasés dans l'intervalle de composition compris entre S/Ti = 1,204 et S/Ti = 1,283; en effet, à la suite du premier traitement thermique, les clichés de rayons X des sulfures préparés dans ce domaine de composition montraient qu'on se trouvait en présence d'un mélange des phases rhomboédrique, de maille inconnue et monoclinique, ce qui signifie que l'équilibre n'était pas atteint.

— On remarquera aussi que la préparation répondant à composition globale Ti_3S_4 (S/Ti = 1,333) n'appartient pas au domaine d'existence de la phase monoclinique. A cette composition, on obtient en fait un mélange de deux sulfures correspondant aux compositions limites de la phase Ti_2S_3 et de la phase caractérisée par une maille monoclinique [7].

— Pour terminer, nous signalerons que les sulfures de type NiAs constituant la phase TiS-Hex. sont ceux qui présentent les plus grandes variations de composition dues à la perte de titane lorsqu'ils sont chauffés en présence de silice (tableau). Ceci constitue la raison principale pour laquelle la limite riche en titane de cette phase TiS-Hex. reste très difficile à déterminer avec sûreté.

Évolution de la composition et de la structure des sulfures au cours des traitements thermiques.

Composition initiale.	1er traitement thermique.		2e traitement thermique.	
	Diagramme de rayons X.	Analyse.	Diagramme de rayons X.	Analyse.
0,745...	TiS-Hex.	$1,063 \pm 2.10^{-3}$	TiS-Hex. + Rhomb.	$1,067 \pm 3.10^{-3}$
1,07....	TiS-Hex. + Rhomb.	-	Rhomb.	$1,134 \pm 3.10^{-3}$
1,09....	TiS-Hex. + Rhomb.	$1,134 \pm 3.10^{-3}$	Rhomb.	$1,157 \pm 3.10^{-3}$
1,304...	-	-	Monoclinique	$1,291 \pm 3.10^{-3}$

Il est cependant certain que cette maille TiS-Hex. est stable à 1 000°C et qu'on ne peut plus retenir l'hypothèse de Hahn et Harder [1] selon laquelle la maille hexagonale et la maille rhomboédrique constituent les deux variétés « haute et basse température » du sulfure TiS. En effet, ces deux mailles caractérisent des sulfures qui ne répondent pas aux mêmes compositions (*fig.* 1). Du reste, il est possible par chauffage prolongé, de passer d'un composé possédant une maille hexagonale du type NiAs à un composé possédant une maille rhomboédrique (tableau), le rapport S/Ti ayant varié par suite des réactions parasites. Ce résultat expérimental confirme les hypothèses avancées par Bartram à ce sujet.

Ainsi, nous avons attiré l'attention sur l'évolution importante de la composition déterminée à la préparation, évolution qui résulte des réactions du titane avec la silice à haute température. Nous avons souligné la nécessité de faire des analyses et des traitements de recuit chaque fois qu'on désire obtenir une détermination précise des limites de phase sur des produits en équilibre thermodynamique; ceci est particulièrement important si l'on rencontre plusieurs phases dans un domaine étroit de composition.

Les résultats obtenus montrent qu'il existe dans la zone de composition comprise entre S/Ti = 0,95 et S/Ti = 1,38 un certain nombre de phases qui donnent au diagramme titane-soufre un aspect très complexe. Lorsqu'on passe de la maille TiS_2, type CdI_2, à la maille TiS, type NiAs, l'insertion du titane s'accompagne de l'apparition d'un certain nombre de mailles multiples stables, possédant un domaine d'existence plus ou moins étendu.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) H. HAHN et B. HARDER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, nos 5-6, 1957, p. 241.
(2) H. HAHN et P. NESS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 302, 1959, p. 17.
(3) S. F. BARTRAM, *Thèse*, New Brunswick, New Jersey, U. S. A., 1958.
(4) R. ABENDROTH, *Thèse*, Columbia, U. S. A.
(5) Y. JEANNIN, *Ann. Chim.*, 1962, p. 57.
(6) N. SCHÖNBERG, *Acta Met.*, 2, 1954, p. 427.
(7) Y. JEANNIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3111.
(8) A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 715.
(9) Y. JEANNIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 246.
(10) M. PICON, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, p. 920.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE — *Cinétique de réaction de l'oxygène pur sur le mononitrure d'uranium.* Note (*) de MM. **Claude Moreau** et **Joseph Philippot**, transmise par M. Louis Néel.

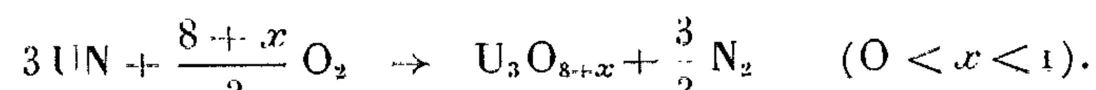
La réaction de l'oxygène sur le mononitrure d'uranium UN entre 350 et 480°C et sous une pression de 100 mm de mercure conduit à un oxyde de formule intermédiaire entre U_3O_8 et UO_3. Elle obéit à une cinétique linéaire avec une énergie d'activation de 24,5 kcal/mole.

Il n'est pas exclu que le mononitrure d'uranium UN trouve dans l'avenir des applications nucléaires et, à ce titre, aussi bien que d'un point de vue plus fondamental, il est intéressant de préciser son comportement à température élevée dans différents gaz. Les données thermochimiques (1) laissent prévoir qu'il réagit facilement avec l'oxygène et la vapeur d'eau, mais il ne semble pas que l'étude cinétique de ces réactions ait été entreprise. Nous nous sommes donc proposé d'examiner à ce point de vue la réaction $UN + O_2$.

Le mononitrure, sensiblement stœchiométrique, est préparé selon le procédé décrit par Molinari (2) à partir de nitrures supérieurs ($UN_{1,6 \text{ à } 1,7}$) et d'uranium en poudre. Il se présente sous la forme d'un solide fritté possédant une densité supérieure à 95 % de la densité théorique. Les échantillons sont découpés en parallélépipèdes, de dimensions variables, de l'ordre de 10 × 5 × 1 mm, usinés à 0,05 mm près, puis polis avec une pâte au diamant.

L'oxygène, soigneusement desséché, est introduit sur le mononitrure d'uranium déjà porté à la température désirée, sous vide. L'avancement de l'oxydation est suivi par thermogravimétrie à température constante (comprise entre 350 et 480°C) et sous pression fixe de 100 mm de mercure. Un couple introduit dans un échantillon a montré que la surtempérature due à l'exothermicité de la réaction ne dépasse jamais quelques degrés.

Le produit de la réaction possède, dans les conditions de température et de pression où nous opérons, une composition comprise entre celles de U_3O_8 et de UO_3. Bien qu'il soit mal cristallisé, son étude aux rayons X confirme ce résultat. D'autre part, nous avons vérifié que l'azote est sans action sur UN à ces températures. En première approximation nous formulerons donc la réaction



$$3\,UN + \frac{8+x}{2}\,O_2 \rightarrow U_3O_{8+x} + \frac{3}{2}\,N_2 \qquad (0 < x < 1).$$

La figure 1 représente l'échantillon à un stade assez avancé de la réaction. L'aspect caractéristique en « croix de Malte » observé indique *a priori* que l'oxydation s'effectue à l'interface du solide initial et de l'oxyde

formé [3]. D'autre part, l'absence d'attaque préférentielle aux arêtes laisse prévoir que cet oxyde est poreux en dépit d'un coefficient d'expansion de 1,92 (pour U_3O_8). On peut donc s'attendre à trouver une cinétique de réaction linéaire.

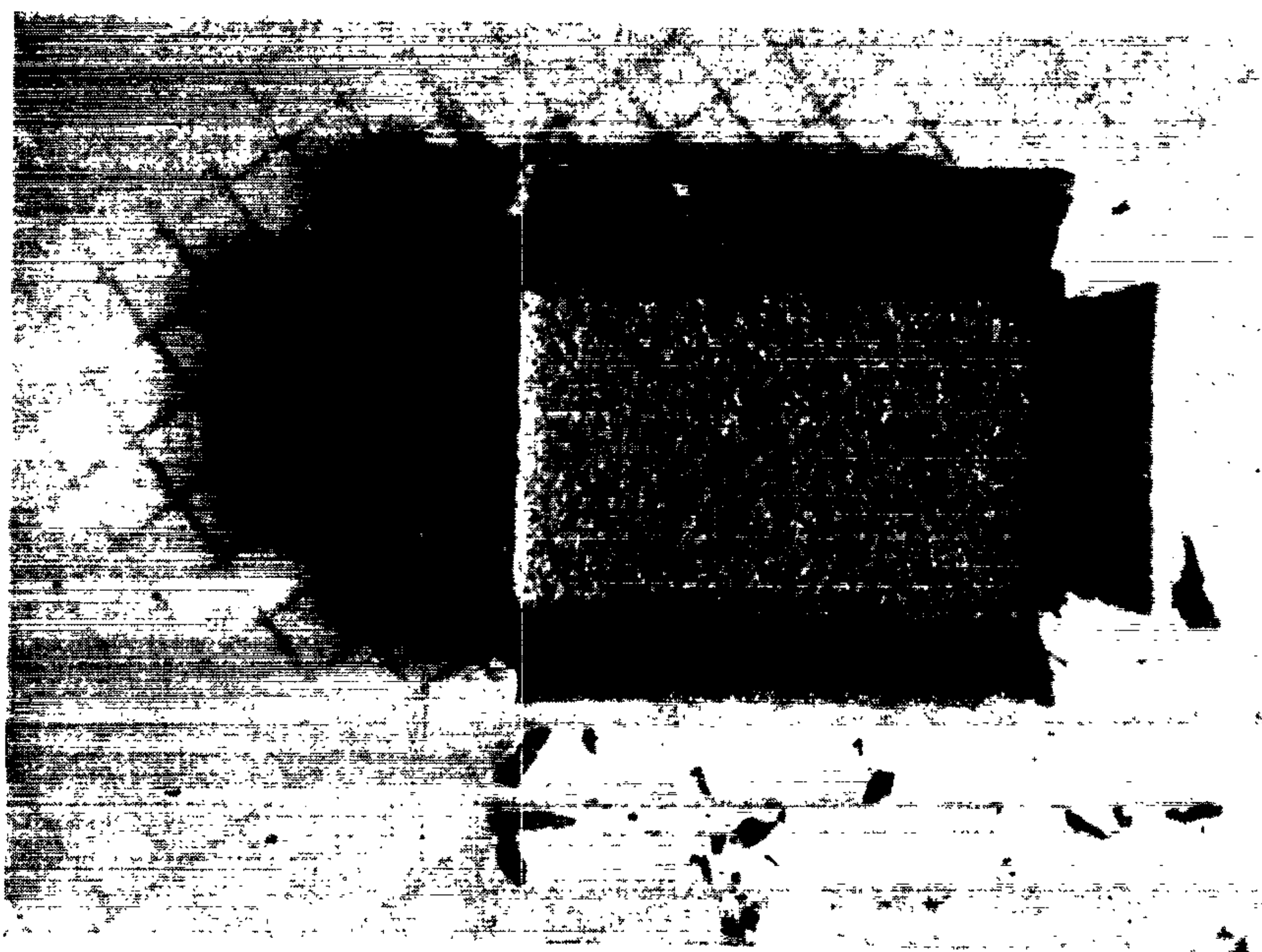


Fig. 1.

En fait les courbes expérimentales (*fig.* 2) représentent la variation de masse Δm en fonction du temps par unité de surface initiale, de l'échantillon. Or, la surface de contact gaz-solide, varie en cours de réaction.

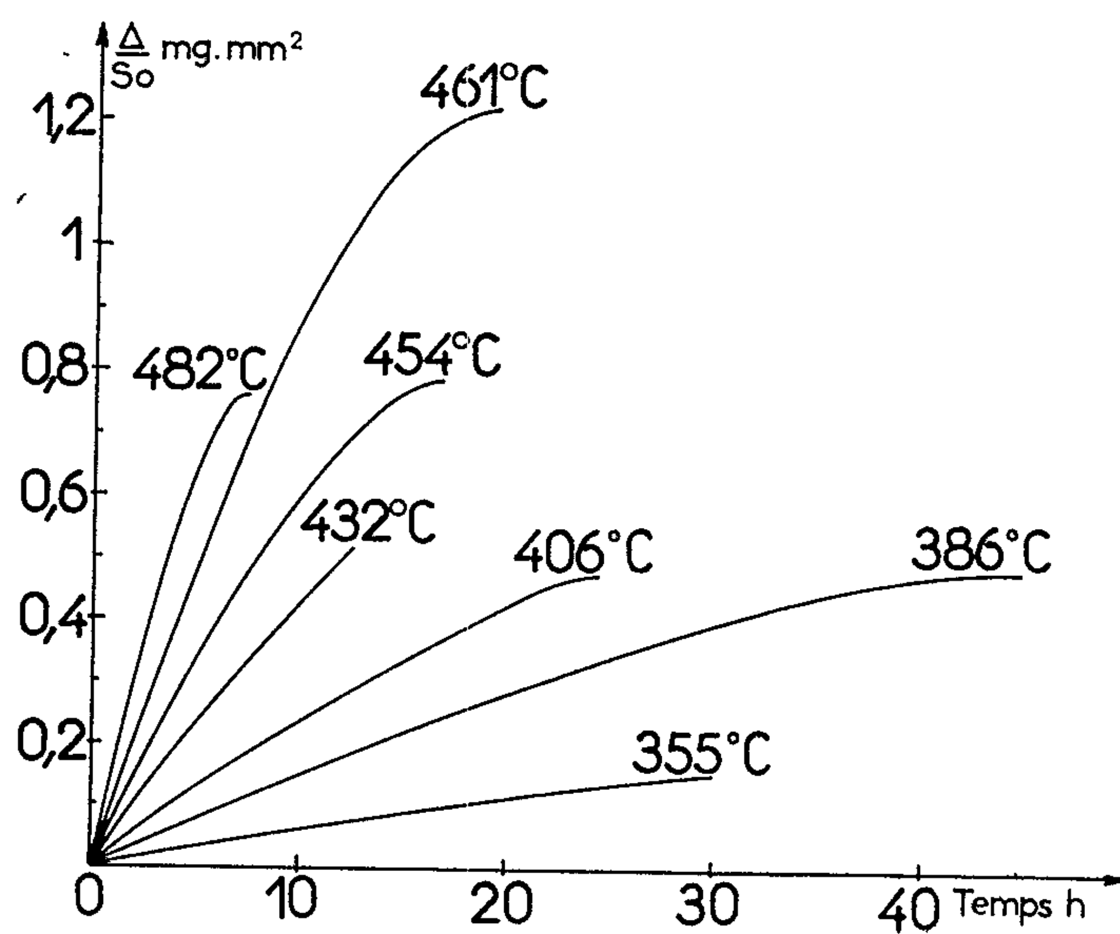


Fig. 2.

Les courbes obtenues ne peuvent donc pas être linéaires. Mais il est possible de calculer, à partir de l'augmentation de masse Δm réelle, l'épaisseur de la couche d'oxyde formé, ou plutôt, pour éviter l'introduction d'un coefficient d'expansion mal connu, l'épaisseur e de la couche de nitrure disparu. Si a, b, c désignent les dimensions initiales du parallélépipède de

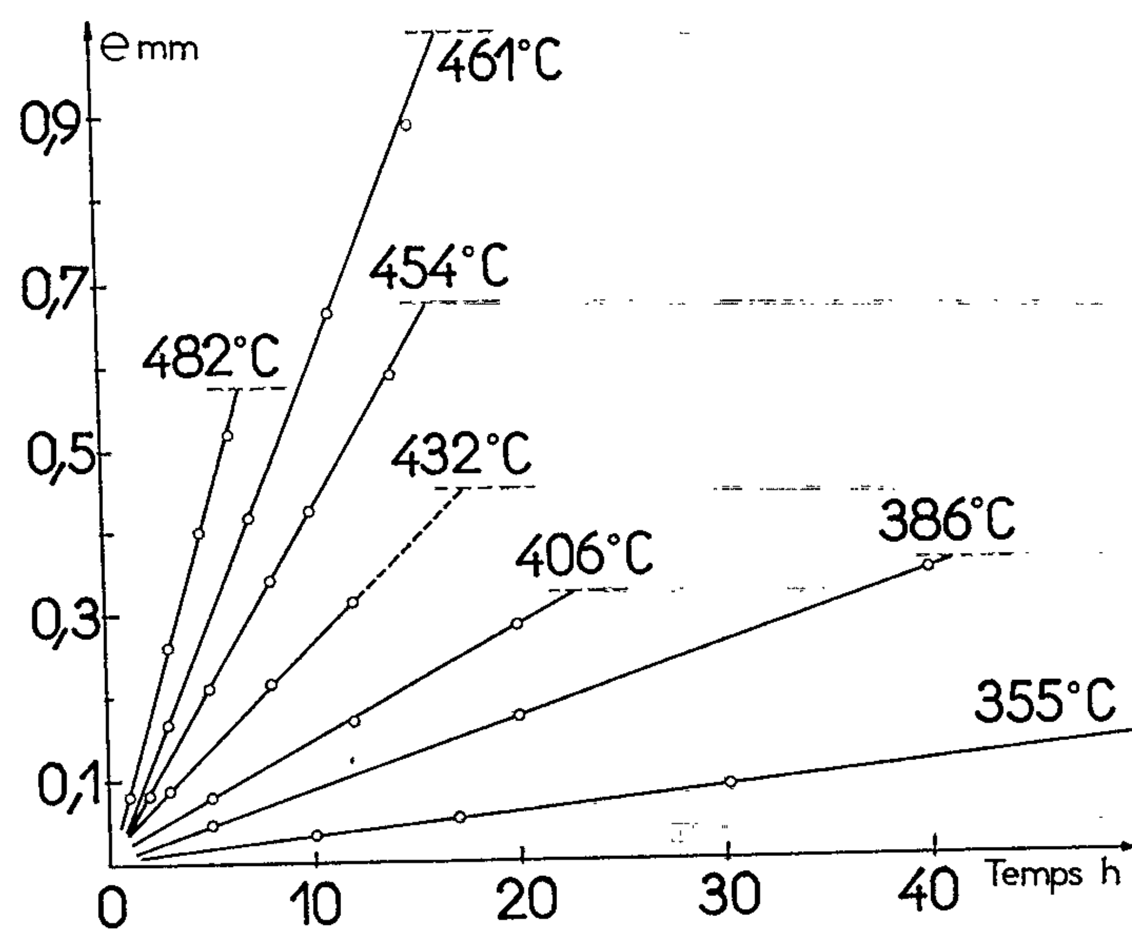


Fig. 3.

nitrure, d_0 sa densité, m_0 la masse initiale de l'échantillon et m_f sa masse après oxydation totale, on a la relation

$$[abc-(a-2e)(b-2e)(c-2e)]\,d_0\frac{m_f-m_0}{m_0}=\Delta m.$$

On déduit e de cette équation par résolution graphique.

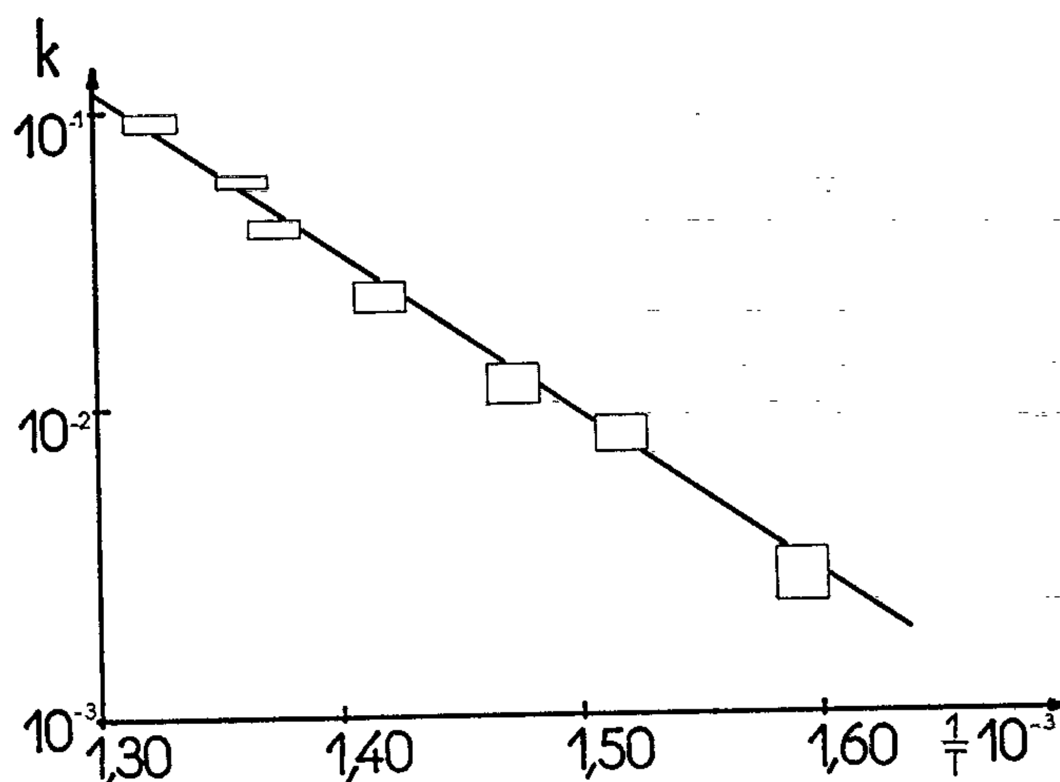


Fig. 4.

Sur la figure 3, nous avons ainsi, à partir des courbes de la figure 2, construit les courbes $e = f(t)$ à chaque température. On constate que, conformément aux prévisions, la cinétique de la réaction est bien linéaire entre 350 et 480°C : $e = kt$. Notons cependant qu'une courte période initiale est plus ou moins perturbée. L'aspect micrographique des échantillons à ce stade suggère qu'il s'agit là, comme dans beaucoup de cas, d'oxydation préférentielle, soit d'impuretés actives aux joints de grains, soit simplement d'irrégularités de la surface résultant de l'imperfection du traitement mécanique de celle-ci.

On a représenté en tirets, sur la figure 3, la demi-épaisseur de chaque échantillon, ce qui permet de déterminer par l'intersection avec la droite $e = f(t)$, la durée théorique de la réaction totale. La plupart des isothermes ont d'ailleurs été prolongés jusqu'à ce point, laissant apparaître un palier final au bout de temps qui sont en bon accord avec les valeurs calculées.

Enfin la figure 4 représente la variation de $\log(k)$ en fonction de $1/T$. On voit que l'énergie d'activation de la réaction, dans cet intervalle de température, est bien définie et égale à 24,5 kcal.mole^{-1}, valeur très sensiblement égale à celle correspondant à l'oxydation de l'uranium métallique.

L'étude de l'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique est actuellement en cours. Les résultats en seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) J. SNYDER et WH. DUCKWORTH, Rapport B. M. I. n° 1124, 1956.

(2) J. MOLINARI, Rapport C. E. A. n° 2103, 1962.

(3) G. VALENSI et J. BENARD, *L'oxydation des métaux*, I, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 212.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*),

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides alcools mésodihydroanthracéniques. Nouveaux exemples d'isomérisation trans → cis en série mésodihydroanthracénique.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Le Hung Danh**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Divers acides alcools mésodihydroanthracéniques nouveaux ont été préparés à partir des acides esters cis IV et trans IX : les acides alcools primaires cis V *a* et trans VI *a* par une réduction ménagée au moyen de $LiAlH_4$, l'acide alcool tertiaire trans VIII *a* par action de CH_3MgI sur IX. L'action des bases sur les esters alcools trans détermine une isomérisation totale trans → cis; en particulier KOH/MeOH hydrolyse les esters VI *b* et VIII *b* en acides cis, respectivement V *a* et VII *a*. Le passage trans → cis peut s'effectuer également aux dépens des acides par pyrolyse, les acides cis V *a* et trans VI *a* fournissant la même lactone XI *a*.

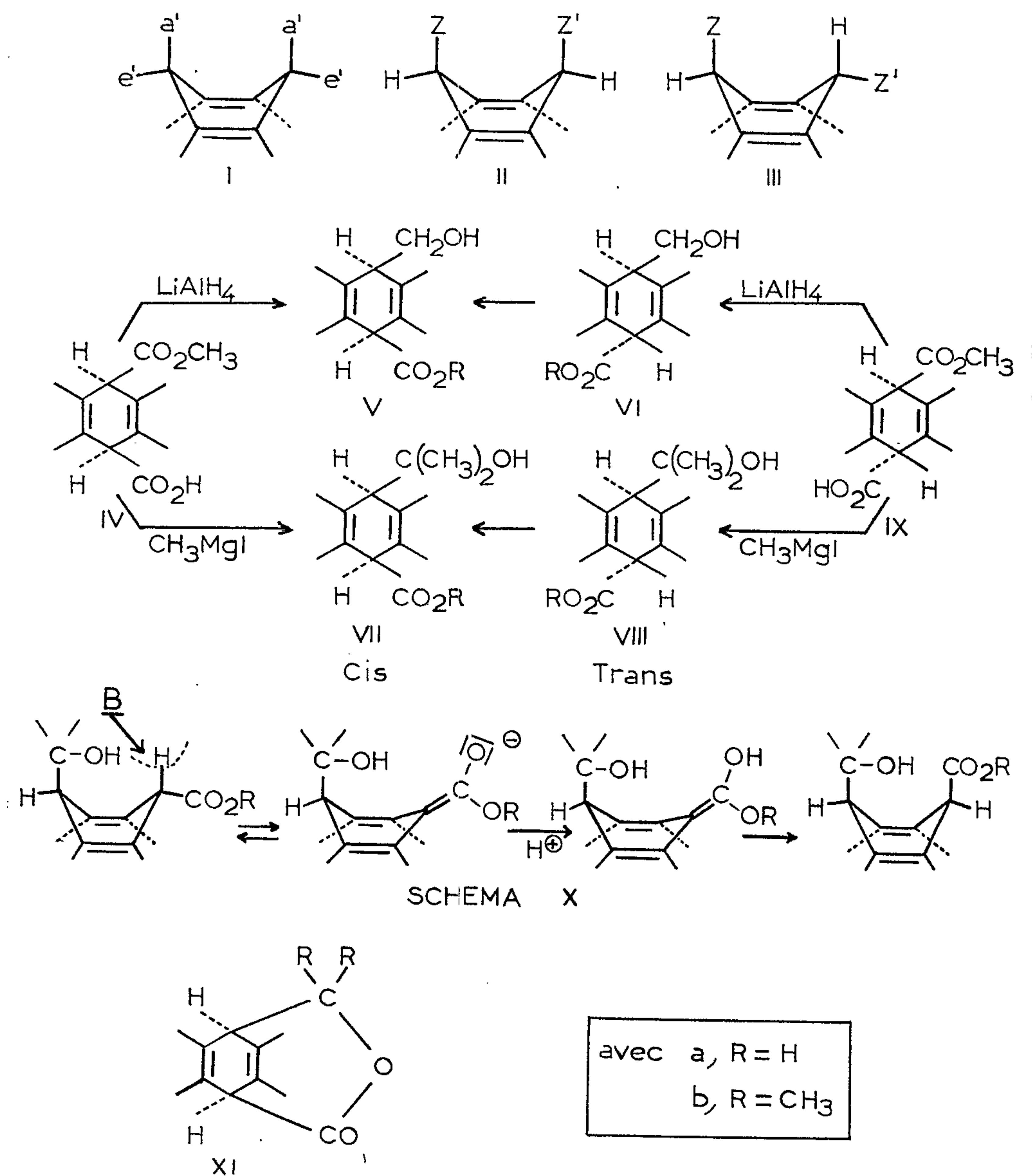
La molécule de dihydroanthracène se trouvant dans une conformation angulaire I, on peut y distinguer deux sortes de liaisons en méso, les liaisons quasi axiales (a') qui sont sensiblement perpendiculaires à la ligne joignant les carbones 9 et 10 et les liaisons quasi équatoriales (e') orientées à peu près selon cette ligne ([1]). Les substituants fixés en position e' contrairement à ceux qui sont en position a', sont soumis à une certaine pression stérique de la part des atomes d'hydrogène situés respectivement en 1 et 8 ou 4 et 5. Lorsque le dihydroanthracène porte en 9 et 10 deux substituants, la molécule peut échapper totalement à cette contrainte si les substituants sont en *cis* en adoptant la conformation « a' a' », II, alors que s'ils sont en *trans*, cela n'est pas possible, l'un des substituants se trouvant obligatoirement en position e' (exemple : conformation a', e', III). On pourrait en déduire que les isomères *trans* doivent être moins stables que les *cis* et doivent par suite pouvoir se transformer plus ou moins complètement en *cis* dans des conditions propices à l'isomérisation, mais une telle conclusion n'est valable que si les substituants n'exercent pas l'un sur l'autre de répulsion électrostatique notable. L'un des rares cas où cette condition est satisfaite, celui d'un ester d'acide alcoyl-9 dihydro-9.10 anthracène carboxylique-10 ($Z = R$, $Z' = CO_2CH_3$) rencontré au terme d'une longue suite de réactions, nous avait précédemment fourni un exemple d'isomérisation totale trans → cis; l'ester *trans* se trouvant hydrolysé par les alcalis en acide *cis* ([2]).

Nous avons maintenant pu étendre cette observation à divers esters alcools nouveaux.

Nous avons tout d'abord préparé les acides alcools primaires $C_{16}H_{14}O_3$, cis V*a*, F_{inst} 202-203° (benzène) et trans VI*a*, F_{inst} 218-219° (benzène), en réduisant les acides esters méthyliques IV ([3]) et IX ([4]) par $LiAlH_4$ en faible excès au reflux du tétrahydrofuranne; il se formait simultanément dans ces réductions de faibles quantités des dialcools primaires correspondants, cis ou trans ([5]), faciles à séparer en raison de leur neutralité. La méthylation effectuée ensuite par le diazométhane en solution éthérée

conduisait aux esters alcools, $C_{17}H_{16}O_3$, cis V*b*, F_{inst} 102-103° (cyclohexane) et trans VI*b*, F_{inst} 122-123° (cyclohexane).

Dans la seconde série étudiée, celle des acides alcools tertiaires diméthylés, les dérivés *cis* VII*a* et VII*b* étaient déjà connus [6]; nous avons pu obtenir l'acide alcool *trans* VIII*a* en additionnant l'acide ester IX à un excès de CH_3MgI en solution éthérée. La réaction est incomplète, mais on recueille après chromatographie sur gel de silice 50 % environ d'acide alcool *trans* VIII*a*, $C_{18}H_{18}O_3$, F_{inst} 206-207° (benzène). Comme précédemment, le traitement au diazométhane fournit l'ester méthylique *trans* VIII*b*, $C_{19}H_{20}O_3$, F_{inst} 122-123° (cyclohexane).



Nous avons observé à nouveau une isomérisation totale trans → cis lors de l'hydrolyse alcaline des esters alcools trans; un court chauffage au reflux dans KOH/MeOH transformant l'ester VI*b* en acide V*a* et l'ester VIII*b* en acide VII*a* alors que les esters cis, V*b* et VII*b*, sont saponifiés sans isomérisation et conduisent par suite aux mêmes acides, respectivement V*a* et VII*a*. Cette isomérisation résulte très probablement d'une attaque de la base sur l'atome d'hydrogène du sommet méso qui porte la fonction ester, ce qui conduit transitoirement à un carbanion résonnant qui peut fixer le proton à l'oxygène pour donner une forme énolique intermédiaire, laquelle se tautomérise préférentiellement en acide alcool cis (*voir* schéma X). L'isomérisation ne se produit pas avec les acides trans VI*a* et VIII*a* lorsqu'on les soumet au reflux de la potasse méthylique; c'est sans doute parce que l'ionisation de la fonction acide s'oppose à la formation du carbanion. En utilisant comme base la triéthylamine, qui n'est pas susceptible d'hydrolyser la fonction ester, nous avons pu isomériser l'ester trans VI*b* en ester cis V*b*, mais la réaction, effectuée sans solvant, était beaucoup plus lente qu'avec la potasse et nous n'avons observé la transformation complète qu'après 15 h de chauffage au reflux. Dans les mêmes conditions, l'ester trans VIII*b* n'était pas sensiblement isomérisé en ester cis VII*b*; nous pensons que cela tient au volumineux substituant hydroxy-isopropyle porté par l'autre sommet méso qui se place très vraisemblablement en position quasi axiale et est, par suite, susceptible de s'opposer à l'approche de la base, elle-même assez encombrante (schéma X).

Une seconde possibilité de passage de la série trans à la série cis déjà reconnue dans un cas particulier [2] a été trouvée également pour les nouveaux composés décrits dans cette Note; elle est offerte par la déshydratation thermique des acides alcools. La pyrolyse de l'acide V*a* vers 245° et celle de l'acide VI*a* vers 250-260° conduisent en effet à la même lactone transannulaire XI*a*, $C_{16}H_{12}O_2$, F_{inst} 204-205° [en suspension dans l'huile de vaseline, $\nu_{C=O} = 1725\ cm^{-1}$ [7]] laquelle est hydrolysée intégralement en acide cis V*a* par un bref reflux dans KOH/MeOH. L'acide alcool diméthylé trans VIII*a*, par pyrolyse vers 260°, fournit de même la lactone XI*b*, F_{inst} 163-164°, qui avait été précédemment préparée à partir de l'acide cis VII*a*, par chauffage vers 200-210° [8].

Bien qu'elles soient en accord avec notre hypothèse, ces transformations thermiques sont évidemment moins démonstratives que les isomérisations précédentes pour ce qui est des stabilités relatives des isomères, la déshydratation qui les accompagne étant susceptible de déplacer un éventuel équilibre.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) A. H. BECKETT et B. A. MULLEY, *J. Chem. Soc. London*, 1955, p. 4159.
(2) J. RIGAUDY et KHA-VANG-THANG, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1628.
(3) J. MATHIEU, *Ann. Chim.*, (11), 20, 1945, p. 225. *Voir* aussi J. RIGAUDY, *Ann. Chim.*, (12), 5, 1950, p. 424.

(4) J. Rigaudy et Le Hung Danh, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 758.

(5) J. Rigaudy et P. Tardieu, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1243. P. Tardieu, *Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 1478. L'acide alcool V *a* a été également obtenu par P. Tardieu dans la réduction par BH_4Li de l'anhydride transannulaire de l'acide dihydro-9.10 anthracène dicarboxylique-9.10 cis (résultat non publié).

(6) J. Rigaudy et J. M. Farthouat, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1266.

(7) Spectre enregistré sur spectrophotomètre « Perkin-Elmer », modèle « Infracord 137 ».

(*Laboratoire de Chimie organique*
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles,
10, *rue Vauquelin, Paris* 5e)

MINÉRALOGIE. — *La vanuralite, nouveau minéral uranifère.* Note (*) de MM. **Georges Branche, Pierre Bariand, Francis Chantret, Robert Pouget** et **Alexandre Rimsky**, présentée par M. Jean Wyart.

Caractéristiques optiques et cristallographiques, composition chimique et formule d'un nouveau minéral uranifère auquel est donné le nom de « vanuralite ». C'est un vanadate hydraté d'uranium et d'aluminium de formule $(UO_2)_2$ AlOH $(VO_4)_2$ $8H_2O$. Il a été trouvé à Mounana (Gabon).

La minéralisation uranifère supergène du gisement de Mounana (Gabon) est essentiellement composée de vanadates, parmi lesquels la francevillite plombifère occupe une place prépondérante [1] avec la chervetite $Pb_2V_2O_7$ [2] et la brackebushite [3].

Un vanadate hydraté d'uranium et d'aluminium s'y trouve également en quantités notables. On propose pour lui le nom de « vanuralite », qui rappelle sa composition chimique.

La vanuralite se présente en imprégnations, en placages ou en filonnets dans des grès. Elle appartient au système monoclinique, avec des cristaux aplatis suivant (001), et allongés suivant A_2. On identifie les faces (101), (101), (111), (111) et (011). Le clivage suivant (001) est très facile, il rappelle celui des chlorites. On observe fréquemment des inclusions orientées parallèlement à $(00\bar{1})$. La figure 1 donne la morphologie du cristal et la position des axes optiques.

La densité mesurée par la méthode hydrostatique (immersion dans le tétrachlorure de carbone après vide préalable) est 3,62 g/cm³. La dureté est de l'ordre de 2.

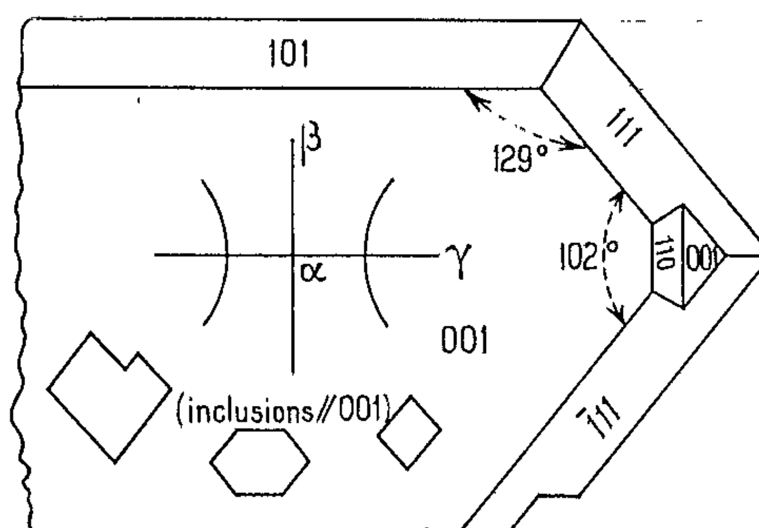


Fig. 1.

Les cristaux sont jaune citron, avec un pléochroïsme intense, sauf dans le plan (001). Les indices de réfraction sont difficiles à mesurer, à cause de la fragilité des cristaux qui déforme la périphérie des lamelles de clivage. Ils subissent de légères fluctuations, notamment en fonction du degré d'hydratation. Les valeurs moyennes sont les suivantes :

$$\alpha = 1,65, \quad \beta = 1,85, \quad \gamma = 1,90.$$

Le minéral est biaxe négatif, le plan des axes optiques est le plan (100). 2 V mesuré = 44°; 2 V calculé = 46°.

La vibration d'indice γ (jaune) est parallèle à [010], celles d'indice α et β sont respectivement sensiblement parallèles à [001] (incolore) et à [100] (jaune).

La dispersion est faible, mais nette, avec $2\ V_r < 2\ V_v$.

Les diagrammes de Debye-Scherrer donnent des raies un peu larges, ce qui entraîne une légère imprécision dans les mesures au diffractomètre; avec une préparation orientée suivant le clivage on obtient des résultats

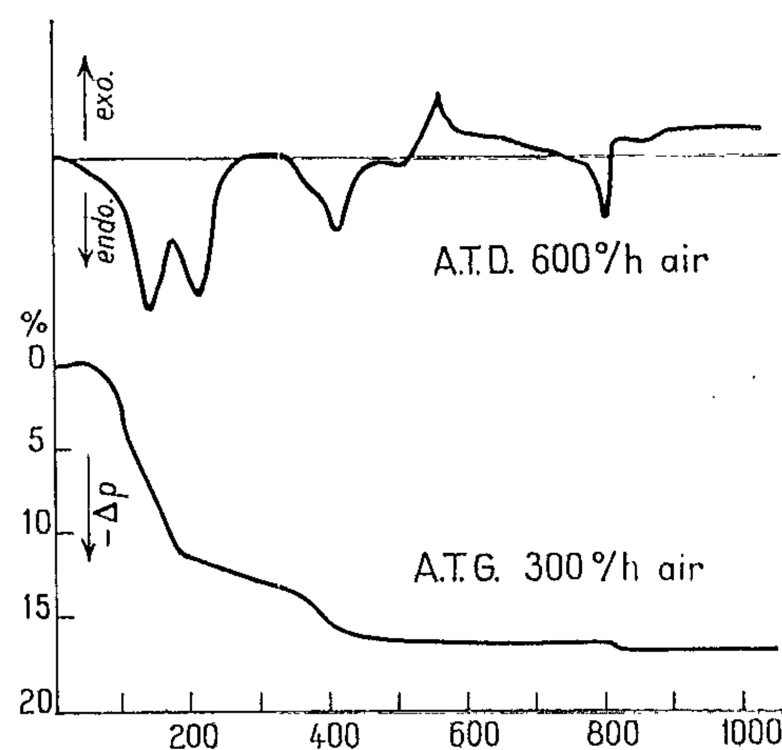


Fig. 2.

nettement plus précis. Les résultats sont résumés ci-dessous. On a utilisé l'émission de Co K_α.

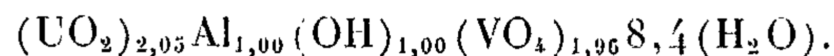
θ.	d.	I.	θ.	d.	I.
5° 15′	9,96	90	26° 55′	2,001	8
10 30	5,00	80	27 50	1,919	8
15 60	3,326	30	32 55	1,662	5
19 30	2,679	25	34 05	1,600	4
21 05	2,490	18	38 90	1,424	2

Les paramètres obtenus avec un monocristal au rétigraphe, sont les suivants :

$$a = 10,44\ \text{Å},\qquad b = 8,56\ \text{Å},\qquad c = 20,35\ \text{Å};\ \text{monoclinique avec}\ \beta = 103°;$$

$$\text{Groupe de recouvrement} = A_{2/a}\left\{\begin{array}{ll} hkl\ \text{avec}\ k+1 & = 2n, \\ hoo\ \text{avec}\ h & = 2n. \end{array}\right.$$

La maille contient quatre fois le contenu chimique de formule



$$(UO_2)_{2,05}Al_{1,00}(OH)_{1,00}(VO_4)_{1,96}8,4(H_2O).$$

La figure 2 représente les enregistrements obtenus en analyse thermique différentielle (A. T. D.) et en analyse thermopondérale (A. T. G.).

La perte d'eau de basse température s'effectue en deux temps, entre 50 et 250° (ce qui présente une analogie avec certaines phyllites). Cette perte d'eau est de l'ordre de 10 %.

— On observe une seconde perte d'eau, plus complexe qui se décompose ainsi : perte lente entre 200-250° et 350-400° (environ 3,5 %), puis rapide entre 400-450° (environ 2,5 %).

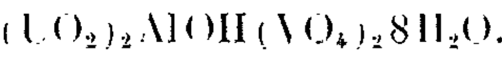
— On note un pic exothermique à 550° et enfin un pic endothermique vers 800°. Ce dernier correspond à une perte de poids de l'ordre de 1 %, qui s'explique vraisemblablement par le passage de UO_2 à U_3O_8.

Plusieurs analyses chimiques ont été effectuées sur des échantillons de vanuralite. Les résultats de deux d'entre elles sont résumé ci-dessous :

	I.	II.	III.
UO_3	59,63 %	58,45 %	59,71 %
V_2O_5	18,61 »	18,06 »	19,00 »
Al_2O_3	5,30 »	5,12 »	5,32 »
H_2O	16,20 »	17,00 »	15,97 »
	99,74 %	98,63 %	100,00 %

I, vanuralite en filonnets; II, vanuralite en imprégnation dans les grès; III, composition théorique pour $2\,UO_3\,0{,}5\,Al_2O_3V_2O_5 8{,}5\,H_2O$.

La formule établie à partir de ces analyses est donc



$$(UO_2)_2AlOH(VO_4)_2 8H_2O.$$

La vanuralite s'ajoute aux quatre vanadates uranifères connus de façon précise (carnotite, tyuyamunite, francevillite, sengierite) et dans lesquels l'uranium est lié respectivement à K, Ca, Ba et Cu (avec éventuellement Pb en substitution partielle de Ba dans la francevillite plombifère).

La vanuralite est le second minéral uranifère contenant Al, le seul connu jusqu'ici étant un phosphate : la sabugalite de formule $HAl(UO_2)_4(PO_4)_4\,16\,H_2O$.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) G. Branche, M.-E. Ropert, F. Chantret, B. Morignat et R. Pouget, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 89.

(2) P. Bariand, F. Chantret, R. Pouget et A. Rimsky, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 2, 1963.

(3) B. Bachet et P. Bariand, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 1963 (sous presse).

(*Laboratoires de Minéralogie du C. E. A. et de la Faculté des Sciences de Paris.*)

HYDROGÉOLOGIE. — *Méthode de détermination de la capacité de rétention, par fissures et microporosité, des massifs karstiques à partir des variations saisonnières des données hydrométriques.* Note (*) de M. **Claude Drogue**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le problème de la distribution quantitative des microfissures des massifs karstiques est un problème particulièrement délicat.

Nous rappellerons que dans le débit d'une résurgence interviennent trois catégories d'eaux :

a. Les eaux transitées en gros conduits depuis les « pertes » jusqu'à la source.

b. Les eaux provenant de la vidange des chenaux de dissolutions.

c. Les eaux provenant du ressuyage des fissures ou interstices de la masse calcaire ou dolomitique.

Il sera question dans cette Note, d'une méthode de détermination de l'importance des fissures fines par l'étude comparée des hydrogrammes de crues de fin de saisons sèches et de saisons humides.

Il est en effet évident qu'en fin de saison sèche, la grande majorité des fissures ne contient plus d'eau. Lorsque intervient une forte averse, la crue résultante sera amaigrie de toute l'eau qui servira d'abord à remplir le système fissural. Comme la circulation est très rapide dans les gros conduits, la vidange du karst sera brutale, car le mécanisme régulateur des petites fissures n'interviendra pas, mais jouera plutôt en sens inverse. Il faudra ainsi plusieurs crues, pour recharger le réseau. Par contre, lorsque le système fissural est plein, la même averse donnera une crue suivie d'une décrue beaucoup plus importante.

Vérification expérimentale. — A partir de ces prémisses, l'étude expérimentale a porté sur plusieurs sources vauclusiennes du Languedoc (sources de Sauve, du Lirou et du Lez), dont l'hydrologie fait actuellement l'objet d'une étude générale.

La courbe de concentration de l'hydrogramme, étant très rapide et se produisant en régime influencé, est difficilement interprétable. La courbe de décrue et de tarissement se prête mieux à l'étude de ce phénomène.

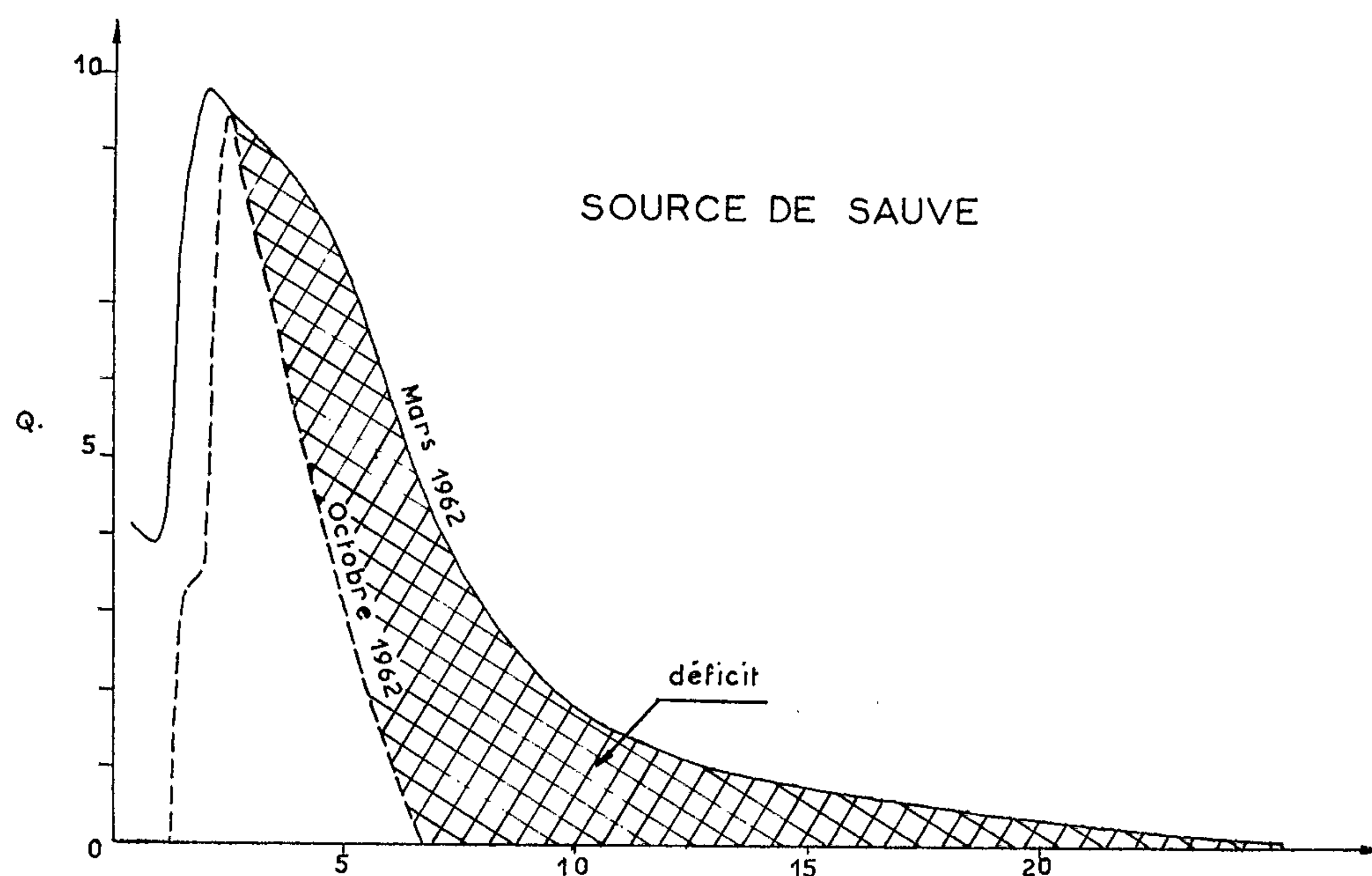
1° *Décrues de saisons humides.* — D'une façon générale, dans ces régions, la période humide annuelle s'étend d'octobre à mai.

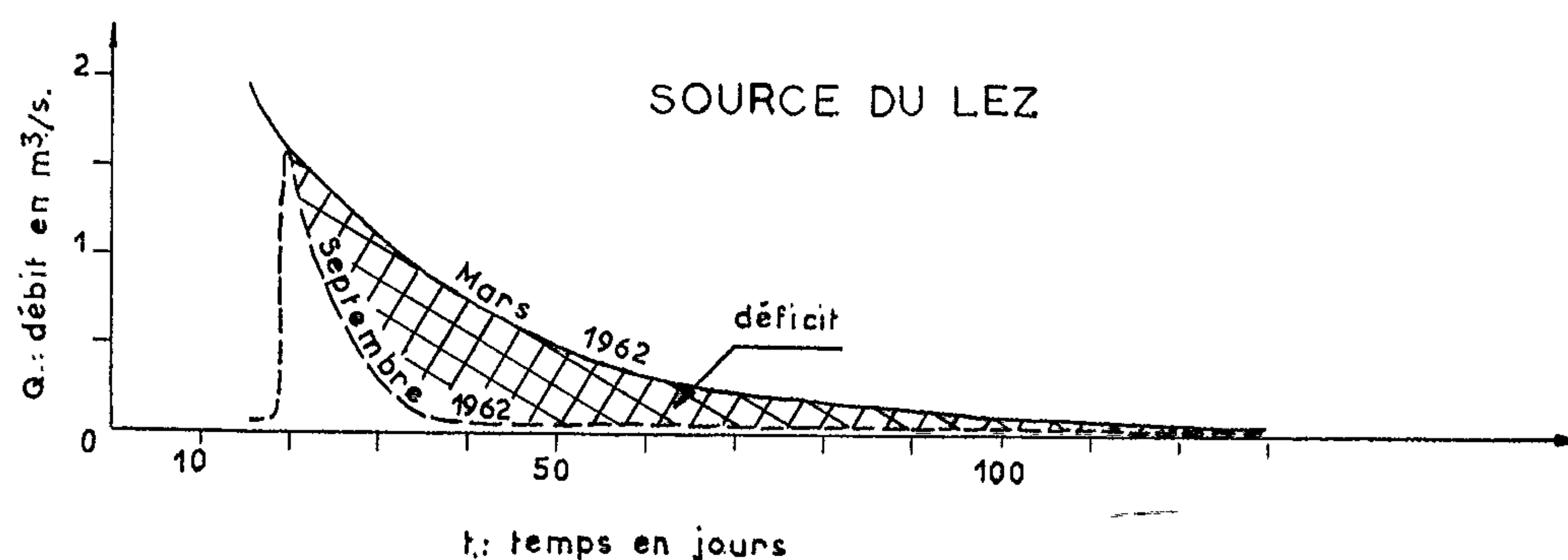
Depuis février 1962, l'enregistrement continu des débits des trois résurgences étudiées, a permis d'obtenir de nombreux hydrogrammes de décrues, qui, reportés sur un même graphique, montrent que les courbes représentatives ont, pour chaque source, des formes très voisines se superposant sensiblement.

Il pourrait être tracé une courbe de décrue moyenne de saison humide, caractérisant chaque résurgence. C'est-à-dire que toutes les décrues de

saison humide, ont une loi de décroissance suivant approximativement la forme générale représentée par cette décrue moyenne.

2° *Décrues de fin de saisons sèches, comparées avec les phénomènes précédents.* — A la fin de l'été 1962, les premières averses importantes ont





Exemples de déficits d'écoulement.
En trait continu, décrues de saison humide.
En trait discontinu, décrues de fin de saison sèche.

provoqué des phénomènes hydrométriques qui furent comparés à ceux précédemment décrits.

A la source de Sauve, deux crues équivalentes, en ce qui concerne les débits instantanés extrêmes (de 9,5 à 0,3 m³/s) ont été particulièrement caractéristiques (*fig.* 2).

On constate que la pente de l'hydrogramme de la décrue de fin de saison sèche (octobre 1962) est beaucoup plus forte que celle de l'hydrogramme de saison humide (avril 1962). Ce qui se traduit par une nette différence entre les volumes évacués :

$1{,}525.10^6$ m^3 pour la décrue du mois d'octobre;

$4{,}740.10^6$ m^3 pour la décrue du mois de mars.

L'écart de $3{,}215.10^6$ m^3 serait attribuable à la capacité de rétention des fissures. Le volume des chenaux, représenté par la décrue de saison sèche est ici relativement réduit.

Les résultats obtenus sur les résurgences étudiées sont résumés dans le tableau suivant (*a*, source de Sauve; *b*, source du Lirou; *c*, source du Lez).

Date de la décrue analysée.	Quantité maximale (m³/s).	Quantité minimale (m³/s).	Volume total évacué (¹) (M.m³).	Volume évacué par la crue de saison humide correspondante (M.m³).	Écart entre les volumes évacués (²) (M.m³).
(*a*) 27 sept. 1962......	2,0	0,00	0,086	1,200	1,114
(*a*) 14 oct. »	9,5	0,00	1,525(³)	4,740	3,215
(*b*) 16 » »	10,6	0,00	2,180	4,260	2,080
(*c*) 27 sept. » (⁴)...	1,6	0,05	0,816	2,000	1,184
(*c*) 16 oct. »	8,1	2,70	3,740	6,220	2,480

(¹) Attribuable aux chenaux.

(²) Capacité de rétention par fissures.

(³) Une averse étant intervenue durant la décrue, celle-ci a été reconstituée compte tenu des observations antérieures.

(⁴) Fig. 2.

Conclusion. — Dans un karst l'étude des hydrogrammes de crues se produisant après de longues périodes sèches, permet d'avoir une idée de la capacité d'emmagasinement des fissures fines, qui d'après les quelques observations présentées semblent avoir une très grande importance, dépassant parfois celle des chenaux.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(*Centre d'Études et de Recherches hydrogéologiques, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Un calcul synoptique sur les variations de l'humidité spécifique dans la troposphère.* Note (*) de M. **René Emsalem**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le tableau d'éléments synoptiques montre comment les relations d'une Note précédente [1] peuvent prouver la variation éventuelle du stock d'eau tenu par la particule.

Le tableau ci-contre fournit le résultat de calculs synoptiques effectués sur une situation quotidienne (27 juin 1961 à 12 h T. U.) pour des stations d'Amérique du Nord groupées autour du 80e méridien. Les données proviennent du *Daily Bulletin* du *U. S. Weather Bureau* [2]. La température T (ici en °C), l'humidité relative H_r, et l'intensité du vent sont reproduites, pour les niveaux étudiés, dans les colonnes 1, 2, 3 du tableau. Les variations, par rapport au temps t, des scalaires envisagés, pour la *particule*, se calculent en observant, A étant un scalaire, que : $dA/dt = (\vec{V}\nabla A) + (\partial A/\partial t)$ ($\vec{V}$, vecteur-vent; $\partial A/\partial t$, dérivée *locale* de A). Le calcul de $(\vec{V}\nabla A)$ exige celui de la composante verticale du vent, v_z (col. 4), obtenue par une méthode indirecte [3] à partir du gradient thermique vertical et du gradient thermique suivant le vent horizontal. Celui-ci est indiqué, avec les autres gradients horizontaux nécessaires, par des cartes synoptiques. Les gradients verticaux se calculent aisément, tant pour T que pour H_r et pour l'humidité spécifique H_s, qui, d'abord, se déduit de H_r par des tables $\partial A/\partial t$ à 12 h T. U. est identifié à la variation de A entre 00 h et 12 h, la seule résultant des données. Tous les dA/dt sont rapportés à l'heure.

La détermination de dH_r/dT (col. 7) ou de dH_s/dT (col. 10) se fait en écrivant, par exemple pour H_r, que $dH_r/dT = (dH_r/dt)/(dT/dt)$. La colonne 11 contient les valeurs de dH_s/dT calculées grâce à la formule (2) de la Note précédente [1], avec une indétermination provenant de dH_r/dT, et dans l'hypothèse où serait fixe le stock d'eau compris, sous toute phase, dans la particule. La valeur choisie pour l aux températures inférieures à — 10°C est celle de la chaleur latente de sublimation. L'estimation de l'erreur a été faite pour chaque calcul, par appréciation de la précision impliquée dans les tracés et en admettant les données de base comme non approchées, mais sans qu'il ait pu être tenu compte de l'incertitude pesant sur les $\partial A/\partial t$. La colonne 12 indique l'intervalle commun aux deux valeurs de dH_s/dT et, faute de cet intervalle, porte une croix. Dans le premier cas, on conclura que le stock d'eau est resté constant, et, dans le second, à l'inverse, que la particule a été le siège d'échanges. Les observations au sol ont été rappelées afin de mieux en juger (N, nébulosité totale, en « octas »).

ELEMENTS SYNOPTIQUES POUR DES STATIONS D'AMERIQUE DU NORD (27 Juin 1961, 12 h. T.U.)

	T° C	H_r %	V m/s	V_z cm/s	dT/dt/hr	dH_r/dt/hr	dH_r/dT	$H_s 10^{-4}$	dH_s/dt/hr	$dH_s/dT 10^{-4}$	$dH_s/dT(2) 10^{-4}$	Int. commun aux 2 val. de dH_s/dT
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CHARLESTON, env. 33 N, 80 W. N = 6/8 ; ACu (5/8) ; Ci ; Pluie présente ; Brouillard passé.												
850 mb	15,6	83	10	0	-0,06	+ 2,3 ±0,8	- 39 ±14	108,8	-0,55 ±0,25	+ 9,5 ± 4	- 67,0 ±27	×
700 mb	5,7	88	17	0	-0,13	+ 0,7 ±1,3	- 6 ± 9	71,65	+1,0 ±0,5	- 7,5 ± 3	- 1,1 ± 9,4	-10,5 ⟶ -4,5
500 mb	- 8,8	35	21	-4,1 ±1,0	+1,45 ±0,3	- 4,0 ±2,0	- 3,0 {+ 2,2 / - 1,3}	13,75	-1,35 ±1,0	- 0,9 {+ 0,7 / - 1,1}	- 0,3 {+ 0,9 / - 0,5}	- 0,8 ⟶ -0,2
400 mb	-19,7	56	18	-2,6 ±0,5	+0,75 ±0,15	- 7,0 ±1,6	- 9,0 {+ 3,0 / - 5,3}	11,25	-0,8 ±0,4	- 1,1 {+ 0,65 / - 0,9}	- 0,9 {+ 0,6 / - 1,1}	- 2,0 ⟶ -0,45
GREENSBORO, env. 36 N, 80 W. N = 8/8 ; St, ... ; Pluie présente et passée.												
850 mb	11,4	97	5	-1,0 ±0,2	-0,45 ±0,07	+ 1,9 ±0,6	- 4,0 {+ 1,5 / - 3,0}	96,7	+1,0 ±0,25	- 2,3 ± 0,9	+ 1,55 {+ 2,05 / - 4,1}	int. contigus
700 mb	4,2	93	12	0	-0,07	+ 5,0 ±0,9	- 71 ±13	68,3	+0,65 ±0,35	- 9,1 ± 7,0	- 61,1 ±12	×
500 mb	-13,9	50	17	0	-0,32	- 3,8 ±1,3	+ 12 ± 4	13,1	+0,6 ±0,7	- 1,9 ± 2,1	- 4,4 ± 1,1	×
BUFFALO, env. 42,8 N, 79 W. N = 3/8 ; ACu ; Ci.												
850 mb	9,0	61	2	+0,6 ±0,15	-0,15 ±0,07	+ 0,2 ±0,45	- 1,0 {+ 4,0 / - 7,0}	51,8	+0,3 ±0,15	+ 2,05 {+ 3,55 / - 1,35}	+ 2,5 {+ 4,0 / - 7,0}	+ 0,7 ⟶ +5,6
MANIWAKI, env. 46,3 N, 76 W. N = 0/8 ; Brouillard passé.												
850 mb	8,8	59	4	0	+0,08	- 1,2 ±0,45	- 15 ± 5,6	49,45	-0,75 ±0,1	- 9,2 ± 1,2	- 8,6 ± 5,6	-10,4 ⟶ -8,0
700 mb	- 2,1	71	3	0	-0,01	+ 3,15 ±0,4	-315 ±40	33,0	+2,1 ±0,1	-211 ±10	-164,5 ±21	×
500 mb	-17,2	30	8	-0,8 ±0,4	+0,25 ±0,15	+ 0,65 ±1,0	+ 3,0 {+13,5 / - 6,5}	6,6	+0,6 ±0,45	+ 2,4 {+ 8,1 / - 2,0}	+ 1,2 {+ 3,0 / - 1,5}	+ 0,4 ⟶ +4,2
MOOSONEE, env. 51,3 N, 80,7 W. N = 6/8 ; Ci ; Pluie passée.												
850 mb	12,5	28	9	+3,0 ±0,6	-0,8 ±0,2	+ 4,15 ±1,2	- 5 {+ 2 / - 4}	30,05	-2,65 ±0,55	+ 3,3 {+ 2,0 / - 1,2}	- 4,1 {+ 2,4 / - 4,8}	×
700 mb	- 0,5	58	12	+0,7 ±0,3	-0,15 ±0,1	+ 1,2 ±1,2	- 8 {+ 8 / -40}	30,45	+0,65 ±0,35	- 4,4 {+ 3,2 / -15,6}	- 2,6 {+ 4,6 / -23,2}	-20,0 ⟶ -1,2
500 mb	-18,2	34	7	+0,85 ±0,3	-0,25 ±0,1	- 2,45 ±0,85	+ 9 {+13 / - 4}	6,25	-1,05 ±0,3	+ 4,1 {+ 4,9 / - 1,9}	+ 2,2 {+ 2,5 / - 0,75}	+ 2,2 ⟶ +4,7
400 mb	-27,9	68	13	+5,0 ±1,8	-1,5 ±0,6	+12,2 ±2,2	- 8 {+ 3 / - 8}	6,55	-0,35 ±0,75	+ 0,25 {+ 0,95 / - 0,7}	- 0,2 {+ 0,3 / - 0,8}	- 0,45 ⟶ +0,1
CORAL HARBOUR, env. 64,2 N, 83,5 W. N = 3/8 ; ACu.												
700 mb	- 6,3	69	2	0	+0,06	+ 0,05 ±0,3	+ 0,5 ± 5	23,4	-0,2 ±0,05	- 3,5 ± 0,9	+ 1,8 ± 1,8	×
HALL BEACH, env. 68,7 N, 81 W. N = 7/8 ; StCu.												
700 mb	- 5,0	37	8	-1,0 ±0,25	+0,55 ±0,1	- 2,55 ±0,85	- 4,5 {+ 1,9 / - 3,1}	13,9	-0,65 ±0,3	- 1,2 {+ 0,65 / - 0,9}	- 0,8 {+ 0,8 / - 1,3}	- 2,1 ⟶ -0,55
500 mb	-21,9	40	11	0	+0,1	+ 2,3 ±0,9	+ 23 ± 9	5,35	+0,55 ±0,45	+ 5,4 ± 4,5	+ 3,6 ± 1,8	+ 2,4 ⟶ +4,8

La non-identification des deux dH_s/dT s'associe, au niveau inférieur de Charleston, à la pluie présente, sans doute basse dans la région avoisinante, à Greensbore, aussi à la pluie présente, là plus épaisse. On saisit, à Maniwaki 700 mb, l'influence du brouillard passé, à Moosonee 850 mb, celle de la pluie passée. Dans ces deux cas, dH_s/dt atteint des valeurs élevées. On note, à Coral Harbour 700 mb, le caractère évolutif des altocumulus. La variation avec le temps de H_s, même si elle est rapportée à l'humidité spécifique, est rarement négligeable, déjà pour l'intervalle d'une heure. Il faut regarder la température potentielle saturée, dont le concept ([4]) repose sur la conservativité, pour la particule, de H_s, comme une variable d'état plutôt que comme une constante apte à déterminer une trajectoire.

(*) Séance du 10 juin 1963.
([1]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5173.
([2]) *Northern Hemisphere Data Tabulations.*
([3]) R. EMSALEM, *Archiv für Meteor., Geophysik und Bioklim.*, série A, 10, n° 4, 1958, p. 367-380.
([4]) Par exemple : C. L. GODSKE, T. BERGERON, J. BJERKNES et R. C. BUNDGAARD, *Dynamic Meteorology and Weather Forecasting*, Washington, 1957, p. 31-32.

ÉNERGIE SOLAIRE. — *Contribution à l'étude théorique des structures cellulaires absorbantes du rayonnement solaire.* Note (*) de MM. **Marcel Perrot**, **Paulin Gallet**, **Jacques Gervais** et **Alain Ropké**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons étudié précédemment [1] le cas de structures cellulaires formées par des surfaces planes, supposées noires pour toutes les longueurs d'onde, parallèles à la direction des rayons du Soleil et ayant pour but de limiter l'énergie re-irradiée par une surface de base B, supposée noire et conductrice. Dès 1929 Veinberg [2] avait déjà employé des structures cellulaires, mais l'échec pratique de telles réalisations laisse supposer que les parois dont il se servait ne possédaient pas les propriétés du corps noir, en particulier pour les longueurs d'onde correspondantes à la température du fond; les dimensions n'étaient d'ailleurs pas dans un rapport convenable pour donner un effet appréciable.

Nous nous étions servis de l'hypothèse selon laquelle l'émittance de la paroi varie linéairement du fond jusqu'à l'ouverture de la cellule, mais sans tenir compte du non-parallélisme des rayons solaires et des discontinuités de l'émittance sur la paroi, au niveau de la base B et de l'ouverture E de la cellule. Dans le présent travail nous exposons les résultats obtenus concernant cette variation et les discontinuités qui en résultent ainsi que l'influence de ces discontinuités et de l'angle des rayons solaires sur les températures atteintes par le fond des cellules de hauteur H et formées de plans parallèles d'intervalle a. Ces plans étant de longueur indéfinie, les bilans thermiques sont rapportés à l'unité de longueur.

1. *Étude de la variation de l'émittance le long de la paroi d'une cellule à plans parallèles.* — Nous avons utilisé une méthode analogue à celle employée par Hottel et Keller [3] dans la détermination des températures des ouvertures des fours. Le bilan thermique d'un élément de paroi de côte y_1, de hauteur dy_1 s'écrit

$$M_{y_1} dy_1 = M_B dy_1 F_{dy_1, B} + dy_1 \int_0^H M_{y_2} F_{dy_1, dy_2} + dy_1 M_E F_{dy_1, E},$$

M_{y_1}, M_{y_2}, M_B, M_E, sont les émittances respectives des éléments dy_1, dy_2, du fond B et de l'ouverture E;

$F_{dy_1, B}$, F_{dy_1, dy_2}, $F_{dy_1 E}$, sont les facteurs d'angle entre dy_1 et les surfaces B, dy_2 et E.

On ramène cette équation à un système de n équations à n inconnues en divisant chaque paroi en n bandes d'égale hauteur et de température uniforme. Chaque bande étant en équilibre avec le reste de la cellule. La résolution de ce système montre la variation linéaire de l'émittance et met en évidence les deux discontinuités ΔM_E entre le haut de la paroi et l'ouverture, ΔM_B entre le bas de la paroi et la base.

La courbe de la figure 2 se rapporte au cas particulier où $h = H/a = 0,5$.

2. *Calcul des discontinuités aux extrémités d'une cellule à plans parallèles.* — Reprenons le bilan thermique établi dans le premier paragraphe; en tenant compte de la linéarité de l'émittance, nous arrivons, tous calculs faits, à l'équation

$$M_{y_1} - M_E = F_{dy_1,B}(M_B - M_E) + F_{dy_1,(2)}\left[ma \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha_B - \alpha_E}{2}\right) + M_{y_1} - M_E\right] \quad (fig. 1),$$

$F_{dy_1,(2)}$, facteur d'angle entre dy_1 et le plan (2).

En remplaçant m, pente de la droite représentative des émittances, par sa valeur, nous arrivons finalement à

$$\Delta M_B = \Delta M_E = (M_B - M_E)\,\frac{\sqrt{h^2+1}\,(h+1) - h^2 - 1}{2\sqrt{h^2+1}\,(h+1) - h^2 - 2} = (M_B - M_E)\,A.$$

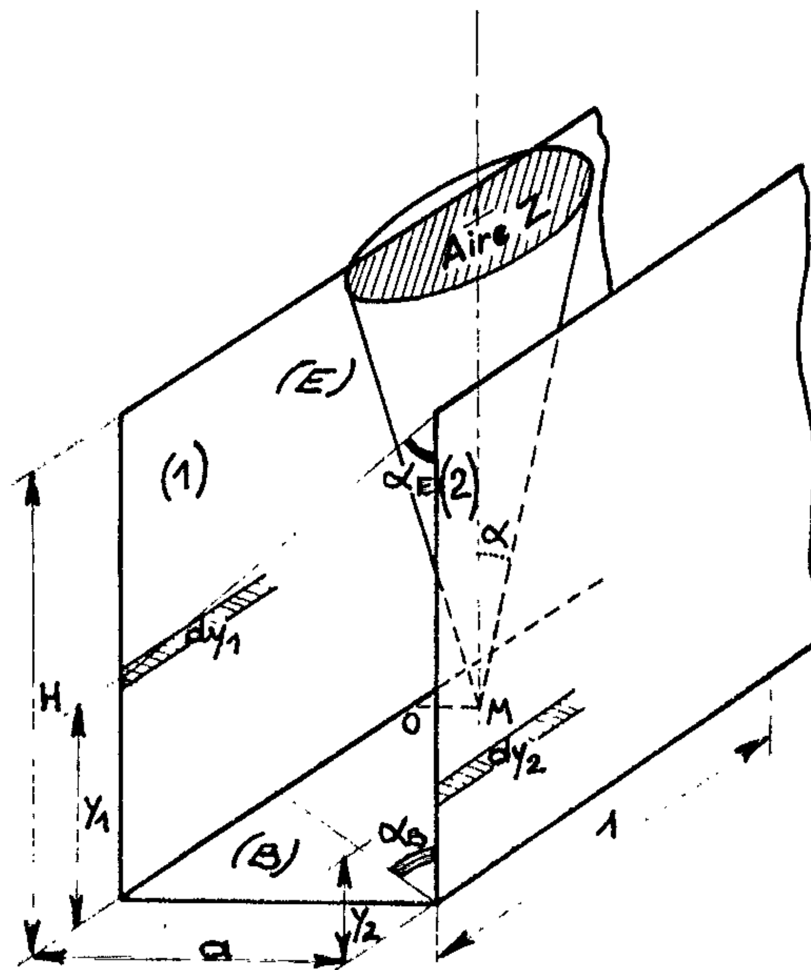


Fig. 1.

En reprenant le bilan que nous avions établi [2] sans tenir compte des discontinuités et en les y intégrant, nous trouvons

$$\mathfrak{P}_b = (M_B - M_E)\left\{\left[A\left(1 - \frac{1}{h}\operatorname{Log}(h + \sqrt{1+h^2})\right)\right] - \frac{1}{2}\left[h - \frac{1}{h}\operatorname{Log}(h + \sqrt{1+h^2}) - \sqrt{1+h^2}\right]\right\},$$

$\mathfrak{P}_b$ étant la puissance reçue par le fond $b = a \times 1$.

Nous donnons dans le tableau qui suit quelques valeurs du rapport A pour des valeurs croissantes de la hauteur relative h :

h	0	1	5	10	50	100	200	300
A	0,500	0,312	0,134	0,074	0,019	0,009	0,0049	0,0033

3. *Étude de l'influence de l'angle des rayons solaires.* — Pour étudier l'effet de l'angle des rayons solaires nous allons employer une méthode qui a déjà été utilisée par M. Sacco ([4]) dans le cas d'une cellule à section circulaire : le Soleil est vu d'un point quelconque de la Terre sous un angle solide dont l'angle de demi-ouverture $\alpha = 1/217$ rad. Dans le cas d'une structure cellulaire tous les points de la base ne voient pas entièrement le Soleil. Pour ces points nous aurons donc une réduction de l'énergie entrante; cette réduction peut être évaluée en calculant le rapport entre l'angle solide effectif sous lequel le point M considéré voit le Soleil et l'angle solide sous lequel il le voit en l'absence d'une telle structure. Ces deux angles étant très petits leur rapport peut être calculé en évaluant

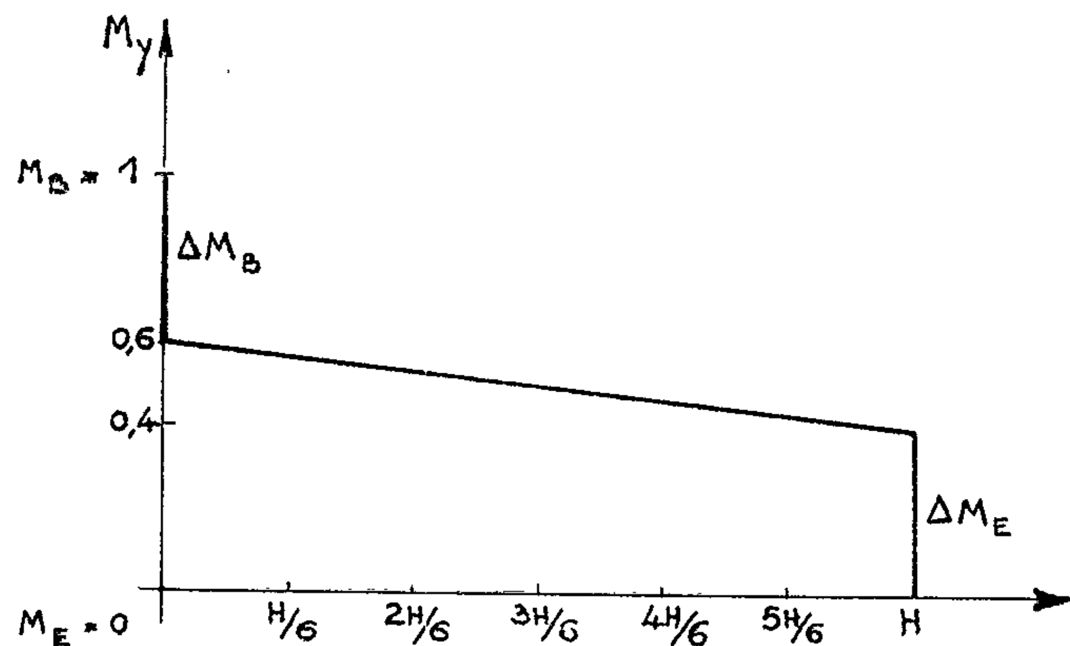


Fig. 2.

le rapport entre les surfaces des sections des cônes qui limitent les angles solides précédents avec le plan d'ouverture de la cellule (*fig.* 1). Nous voyons apparaître deux cas, suivant que $H < H_\alpha$ ou $H > H_\alpha$ avec $H_\alpha = a/\alpha = 217 \times a$, donc $h_\alpha = 217$.

Premier cas : $H < H_\alpha$. — La puissance reçue par le fond aura pour expression

$$\mathfrak{P}_b = E a\left(1 - \frac{4}{3\pi} h\alpha\right).$$

Deuxième cas : $H > H_\alpha$. — La puissance reçue par le fond aura cette fois pour expression

$$\mathfrak{P}_b = E a\left[1 - \frac{2}{\pi}\arccos\frac{1}{h\alpha}\sqrt{1 - \frac{1}{h^2\alpha^2}} + \frac{h\alpha}{3}\left(1 - \frac{1}{h^2\alpha^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{2h\alpha}{3}\right].$$

4. *Bilan thermique compte tenu des discontinuités et de l'angle des rayons solaires.* — Nous allons écrire le bilan thermique en tenant compte du

terme correctif dû aux discontinuités et de celui dû à l'angle des rayons solaires :

Premier cas : $H < H_\alpha$:

$$E\left(1 - \frac{1}{3\pi} h\alpha\right) = \sigma(T_B^4 - T_E^4) \left\{ A\left[1 - \frac{1}{h} \operatorname{Log}(h + \sqrt{1 + h^2})\right] - \frac{1}{2}\left[h - \frac{1}{h} \operatorname{Log}(h + \sqrt{1 + h^2}) - \sqrt{1 + h^2}\right] \right\}.$$

Deuxième cas : $H > H_\alpha$:

$$E\left[1 - \frac{2}{\pi}\left(\arccos \frac{1}{h\alpha} - h\alpha \sqrt{1 - \frac{1}{h^2\alpha^2}} + \frac{h\alpha}{3}\left(1 - \frac{1}{h^2\alpha^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{2h\alpha}{3}\right]$$
$$= \sigma(T_B^4 - T_E^4) \left\{ A\left[1 - \frac{1}{h} \operatorname{Log}(h + \sqrt{1 + h^2})\right] - \frac{1}{2}\left[h - \frac{1}{h} \operatorname{Log}(h + \sqrt{1 + h^2}) - \sqrt{1 + h^2}\right] \right\}.$$

Le tableau ci-dessous met en évidence l'erreur non négligeable qu'on fait en ne tenant pas compte des discontinuités le long des parois et de l'angle des rayons solaires, pour différentes valeurs de h.

h	100.	217.	300.
T (°K)	900	1060	1135
T' (°K)	785	860	874

T étant la température calculée sans tenir compte des discontinuités et de l'angle des rayons solaires.
T', température corrigée en tenant compte des discontinuités et de l'angle des rayons solaires.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1224.

(2) V. B. Veinberg, *Optics in Equipment for the Utilization of Solar Energy*, State Publishing House of Defense Industry, Moscou, 1959.

(3) M. Jacob, *Heat Transfer*, 2, John Wiley, New-York.

(4) Gian Paolo Sacco, *Per una nuova e più completa impostazione della studio del collettore Francia di energia solare*, Facoltà di Ingegneria dell' Università di Genova.

(*Faculté des Sciences de Marseille, Groupe de Recherches sur l'Énergie solaire.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude histologique de la greffe de fragments de feuilles de deux variétés de Chou cultivés* in vitro. Note (*) de Mlle **Maria Toponi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les mésophylles des feuilles de Chou vert et de Chou rouge réagissent différemment *in vitro* en présence d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique seul (2.4-D) ou associé à la cinétine. Des greffes des deux tissus dans les mêmes conditions de culture ont mis en évidence un phénomène d'induction du mésophylle du Chou rouge sur le mésophylle du Chou vert.

Nous avons constaté que les mésophylles du Chou rouge et du Chou vert se comportent différemment lorsqu'on les cultive *in vitro* en présence de 2.4-D seul ou associé à la cinétine [(1), (2)]. Dans le cas du Chou vert (*fig.* 1) seules les cellules au contact du milieu de culture et celles des nervures sont susceptibles de se recloisonner et de proliférer. Des explantats prélevés sur le Chou rouge et cultivés dans des conditions identiques ont montré au contraire que les cellules parenchymateuses du mésophylle sont capables elles aussi de proliférer très activement (*fig.* 1).

On pouvait s'étonner d'une telle différence de comportement entre ces deux tissus cependant si proches l'un de l'autre par de nombreux caractères et l'on était en droit de se demander si cette différence ne résultait pas de la présence, dans le mésophylle du Chou rouge, d'une substance capable d'induire la division des cellules du mésophylle.

Pour tenter de vérifier cette hypothèse nous avons greffé l'un sur l'autre des fragments de limbes prélevés sur chacune de ces deux variétés.

La technique employée a été la suivante : deux fragments sont prélevés aseptiquement, l'un sur une feuille de Chou rouge et l'autre sur une feuille de Chou vert. Sur chacun de ces fragments l'un des deux épidermes est arraché, les mésophylles sont mis en contact et serrés l'un contre l'autre au moyen d'une ligature. Nous avons préparé des témoins en réalisant de la même manière des greffes entre fragments de feuilles de Chou vert.

Les deux fragments assujettis sont placés sur un milieu de culture comprenant 0,8 % de gélose, 5 % de glucose, les sels minéraux de la solution d'Heller, 10^{-6} d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D) et 10^{-6} de cinétique.

Les tissus étaient parfaitement soudés après 15 jours de culture et la soudure entre les deux ne comportait pas obligatoirement la formation d'un véritable cal. Des coupes pratiquées dans les fragments greffés des deux variétés de Chou nous ont montré que le Chou rouge est susceptible d'induire la prolifération du mésophylle du Chou vert qui, normalement, ne se manifeste pas. Les réactions observées dans le mésophylle du Chou vert sont cependant moins exubérantes que celles manifestées par les cellules du Chou rouge (*fig.* 2 et 3). Par contre, lorsque les deux fragments

greffés provenaient d'une feuille de Chou vert nous ne constations jamais de prolifération du mésophylle.

Nous avons utilisé dans cette expérience le 2.4-D associé à la cinétine car avec ce mélange la réaction des nervures et des parenchymes est beaucoup plus importante qu'avec le 2.4-D seul. D'ailleurs, des explantats

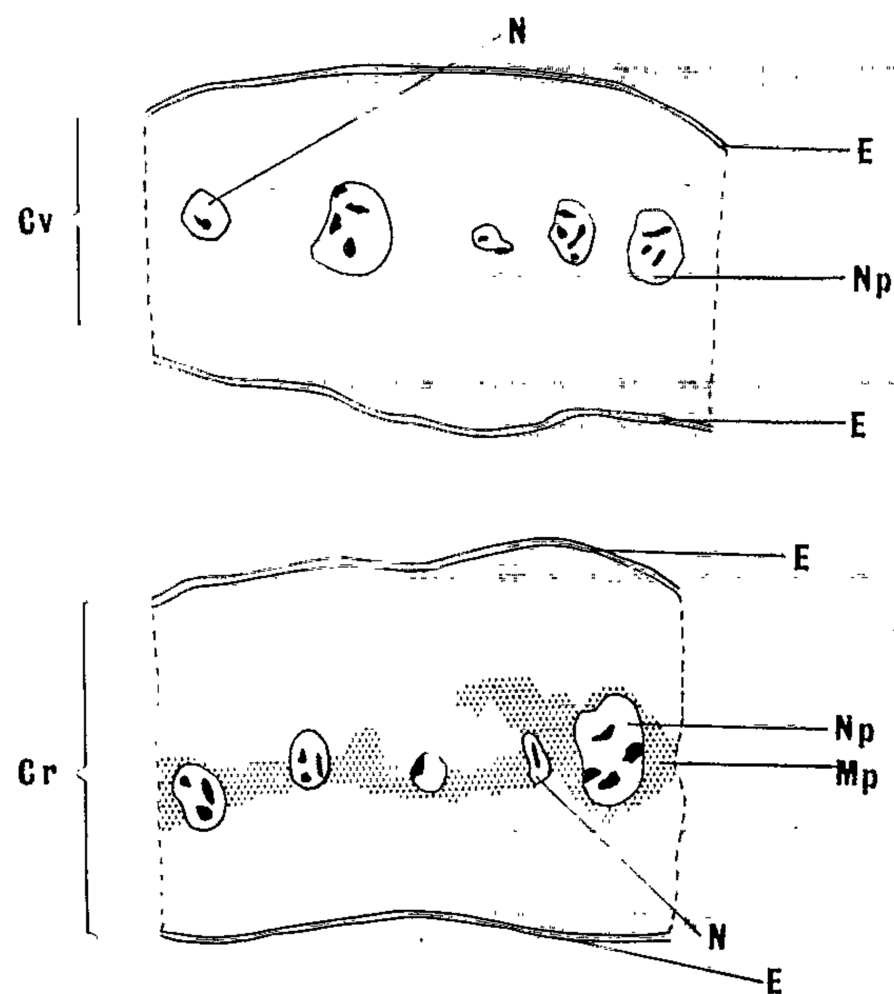


Fig. 1. — Schémas représentant des coupes transversales pratiquées dans des fragments de feuilles de Chou vert (Cv) et de Chou rouge (Cr) ayant été cultivés pendant un mois dans un milieu renfermant un mélange de 2.4-D (10^{-6}) et cinétine (10^{-6}).

Les pointillés indiquent les zones du mésophylle qui ont réagi (M. P.).
E, épiderme; N, nervure; N. P., nervure ayant proliféré.

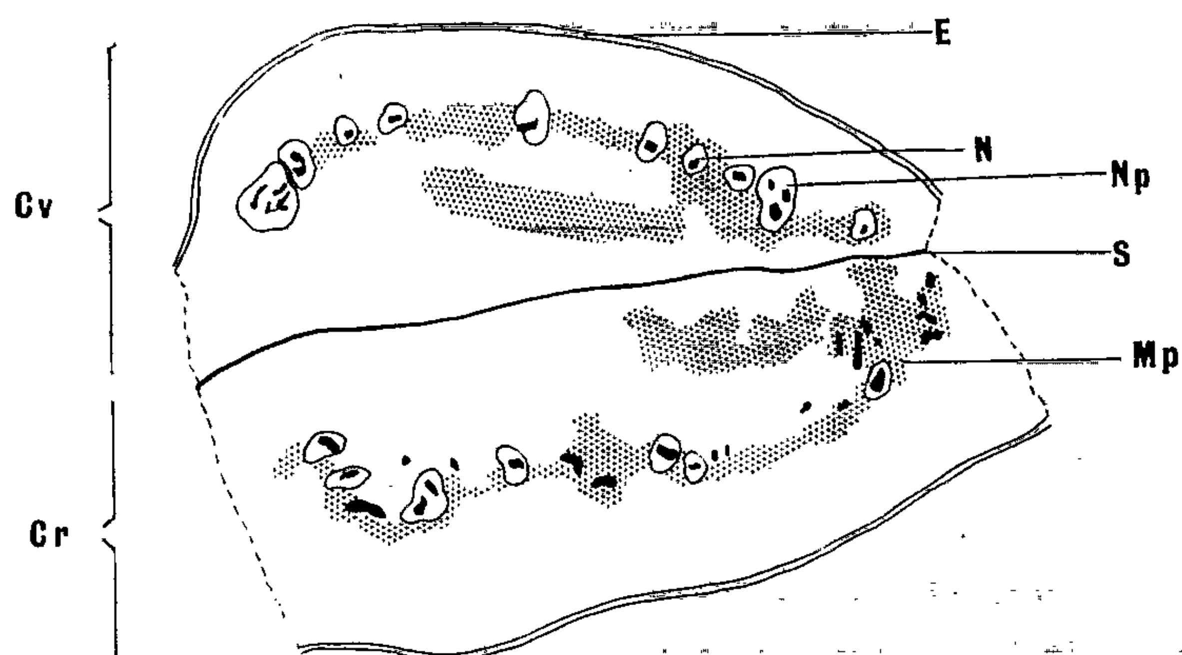


Fig. 2. — Schéma représentant une coupe transversale pratiquée dans une greffe de fragments de feuilles de Chou vert (Cv) et de Chou rouge (Cr) cultivés pendant un mois dans un milieu renfermant un mélange de 2.4-D (10^{-6}) et cinétine (10^{-6}).

Les pointillés indiquent les zones du mésophylle qui ont réagi (M. P.).
E, épiderme; N, nervure; S, soudure de la greffe; N. P., nervure ayant réagi.

greffés ont été cultivés aussi en présence de 2.4-D seul avec le même résultat. Cette action sur le mésophylle ne doit donc pas être attribuée à la cinétine, qui, soit dans le cas du Chou vert, soit dans le cas du Chou

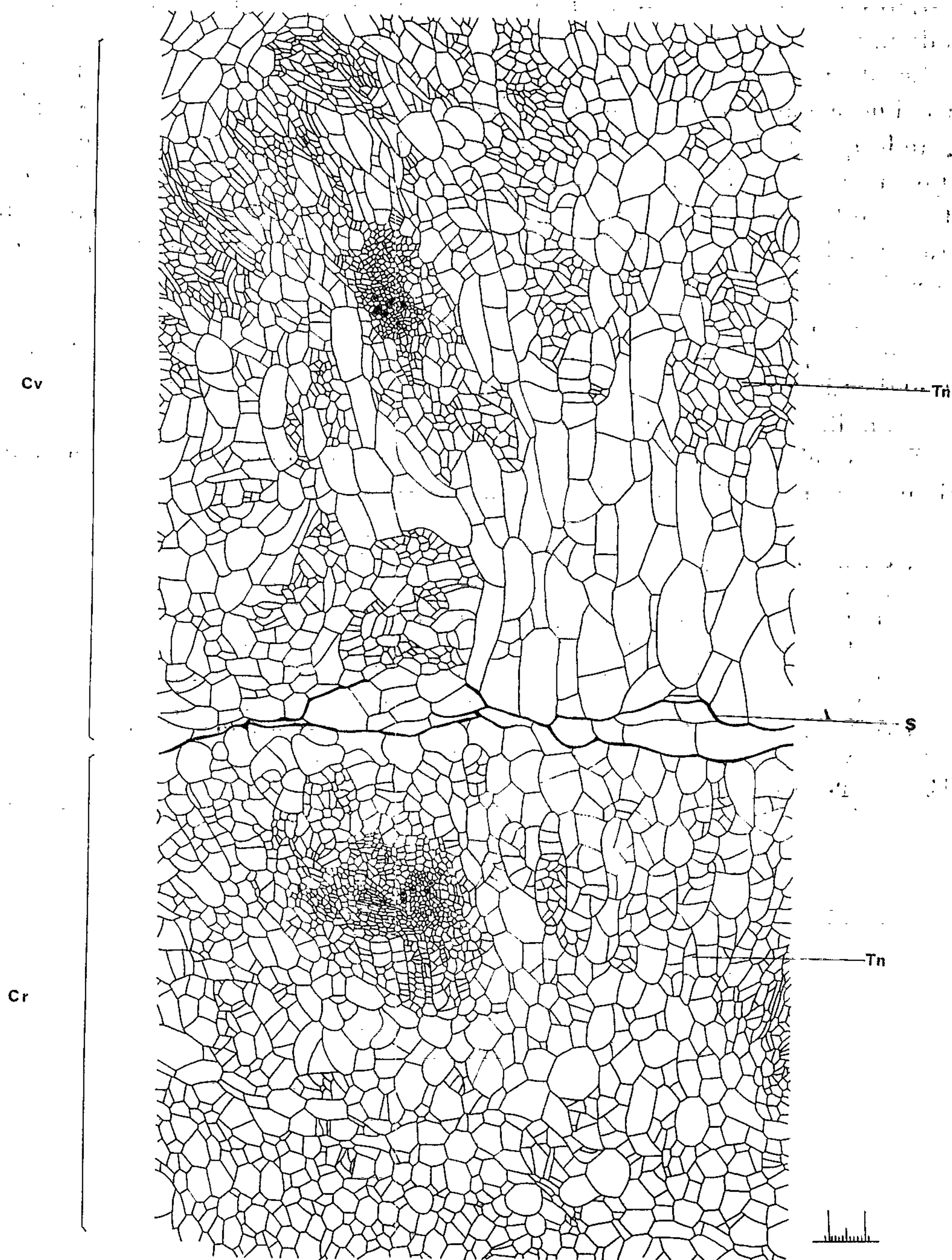


Fig. 3. — Détail de la prolifération des tissus situés à proximité de la greffe. Cv, Chou vert; Cr, Chou rouge; S, soudure de la greffe; Tn, tissu néoformé issu du recloisonnement des cellules du mésophylle.

rouge provoque un simple accroissement des cellules internes et une prolifération des cellules situées à la périphérie de l'explantat.

Les recherches de Linser et coll. [(3), (4)], de Housley et Bentley (5), de Denffer et coll. (6) et de Holley et coll. (7) sur des extraits de différentes variétés de *Brassica* ont montré l'existence de plusieurs composés actifs indoliques et d'autres qui ne sont pas encore bien identifiés.

Le phénomène d'induction que nous avons constaté pourrait donc être attribué à l'action d'un facteur stimulant présent seulement (ou en plus grande quantité) dans le Chou rouge et capable d'induire en présence de substances de croissance assez puissantes (2.4-D) une importante réaction des cellules du mésophylle. Cette substance serait en outre capable de traverser la soudure de la greffe et d'induire dans le mésophylle du Chou vert la même prolifération.

Les propriétés excito-formatrices des leucoanthocyanes étant bien connues on peut se demander aussi s'il ne faut pas attribuer à ces substances, dont le Chou rouge est sûrement riche, les propriétés manifestées par le mésophylle de cette variété.

Nos prochaines recherches porteront donc sur l'étude des extraits de tissus afin de préciser la nature de la substance active.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) M. A. Toponi, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 485.

(2) M. A. Toponi, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1144.

(3) H. Linser, H. Mayr et F. Maschek, *Planta*, 44, 1954, p. 103.

(4) H. Linser, O. Kiermayer et E. Youssef, *Planta*, 52, 1958, p. 173.

(5) S. Housley et J. A. Bentley, *J. Exptl. Botany*, 7, 1956, p. 218.

(6) D. Denffer, M. Behrens et A. Fischer, *Naturwiss.*, 39, 1952, p. 550.

(7) R. W. Holley, F. P. Boyle, H. K. Durfee et A. D. Holley, *Arch. Biochem.*, 32, 1951, p. 192.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, P. C. B.*, 1re *Section.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action conjuguée de l'auxine et de l'acide ribonucléique de levures sur la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère.* Note (*) de MM. **Robert Bouriquet** et **Aries Kovoor**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'acide ribonucléique stimule la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère; il semble favoriser l'utilisation de l'acide indolylacétique.

Au cours de ses essais d'isolement d'un régulateur de croissance présent dans le lait de coco, l'un de nous (¹) a suggéré que l'action stimulante, de ce mélange complexe, sur la prolifération des tissus végétaux cultivés *in vitro*, pouvait être due à un ensemble apparenté, d'une part à l'auxine et d'autre part à certains dérivés des acides nucléiques. A la suite de ce travail, il nous parut intéressant d'étudier l'action exercée par l'acide ribonucléique sur la prolifération cellulaire.

Certes de nombreux auteurs ont déjà signalé que l'acide ribonucléique est susceptible de stimuler la croissance des tissus de tumeurs virologiques (⁷), génétiques ou bactériennes [(²), (³)], ainsi que celle de tissus sains (⁸). Néanmoins tous ces auteurs ne se sont pas préoccupés des interactions possibles entre l'auxine et l'acide nucléique.

Rappelons aussi que Skoog et ses collaborateurs [(⁵), (⁶), (⁹)], s'appuyant sur les résultats obtenus avec les tissus de Tabac cultivés en présence de kinétine, pensent que la prolifération cellulaire exige le concours de deux substances : une substance de croissance qui serait l'auxine et une substance de division ou « kinine », apparentée à la kinétine. On était toutefois en droit de se demander dans quelle mesure une telle affirmation pouvait être généralisée.

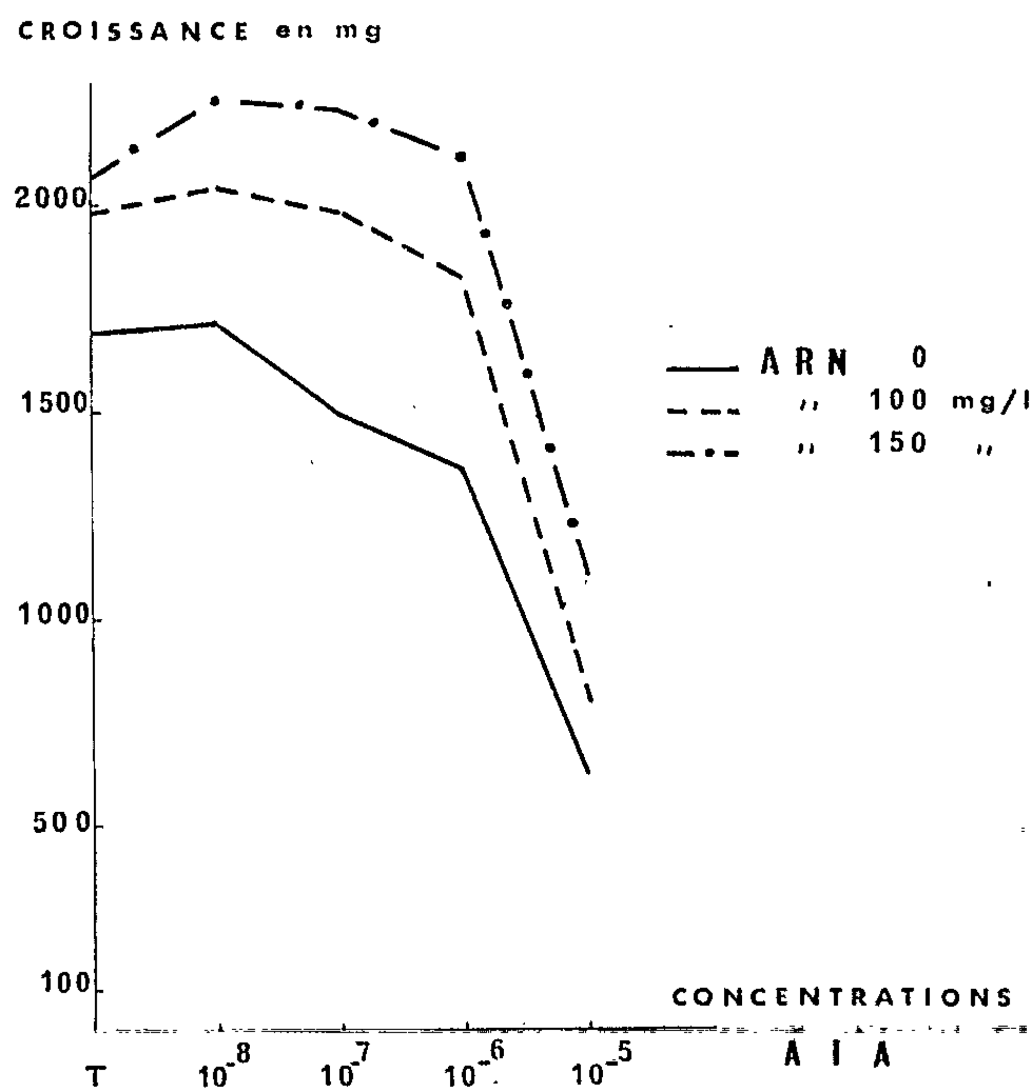
Nous avons eu recours aux tissus de crown-gall de Scorsonère qui sont autotrophes à l'auxine; l'addition de cette substance, au milieu de culture, se borne à ralentir la croissance, ralentissement qui est d'autant plus marqué que la concentration est plus élevée. Par contre, on sait que le lait de coco stimule de façon très spectaculaire la prolifération de ces tissus tumoraux (¹).

Les tissus ont été cultivés sur des milieux gélosés renfermant, outre des sels minéraux et du glucose, différentes concentrations d'acide indolyl-acétique (10^{-8} à 10^{-5}) et d'acide ribonucléique (10, 50, 100, 150 et 200 mg/l). Ces facteurs sont employés, soit séparément, soit associés deux à deux aux différentes doses. L'acide ribonucléique de levures utilisé était

d'origine commerciale [10], et ajouté aux milieux de culture comme l'acide indolylacétique, avant autoclavage.

L'acide ribonucléique est sans action jusqu'à 10 mg/l; il stimule ensuite, à lui seul, la prolifération des tissus de crown-gall et son action est maximale à 150 mg/l; au-delà de cette concentration, l'addition supplémentaire d'acide nucléique ne modifie pas son activité.

Les résultats obtenus en associant l'acide ribonucléique à l'auxine sont résumés dans le graphique ci-joint et montrent que si l'auxine ne



Action conjuguée de l'acide ribonucléique (RNA) et de l'acide indolylacétique (AIA) sur la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère cultivés *in vitro*.

stimule pas la prolifération, elle favorise la stimulation provoquée par l'acide ribonucléique seul. D'autre part l'acide ribonucléique supprime l'inhibition exercée par les faibles doses d'acide indolylacétique et réduit même fortement sa toxicité à 10^{-5}.

Si l'on admet l'affirmation de Skoog, on peut penser que les tissus de crown-gall de Scosonère synthétisent normalement leurs propres « kinines » et suffisamment d'auxine endogène pour réagir avec ces dernières. L'addition d'acide indolylacétique au milieu de culture ne favorise pas la prolifération, car les « kinines », en quantité insuffisante, joueraient le rôle de facteur limitant. On peut penser que l'addition simultanée d'acide ribonucléique augmente la teneur des tissus en « kinines » et rend ainsi possible l'utilisation de l'acide indolylacétique en excès.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) L. Duhamet, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 770.

(2) A. C. Hildebrandt, A. J. Riker et E. Muir, *Plant. Physiol.*, 32, 1957, p. 231-236.

(3) B. Kassanis, *Virology*, 4, 1957, p. 5-13.

(4) A. Kovoor, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1991.

(5) C. O. Miller, F. Skoog, F. S. Okumura, M. H. von Saltza et F. M. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1375-1380.

(6) C. O. Miller, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 12, 1961, p. 395-408.

(7) L. Nickell, P. Greenfield et P. R. Burkholder, *Bot. Gaz.*, 112, 1950, p. 43-52.

(8) J. P. Nitsch et C. Nitsch, *Amer. J. Bot.*, 44, 1957, p. 555-564.

(9) F. Skoog et C. O. Miller, *Symp. Soc. Exper. Biol.*, 11, 1957, p. 118-131.

(10) Nutritional Biochemicals Corporation.

(*Laboratoire de Biologie végétale, P. C. B. Paris*
Laboratoire de Physiologie végétale
de la Faculté des Sciences, Lille.)

ZOOLOGIE. — *Le jabot, l'intestin moyen chez* Carausius morosus *Br. et son évolution au cours de la croissance.* Note (*) de MM. **André Voy** et **Philippe Bertheau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez *Carausius morosus*, le jabot postérieur a une structure de gésier. Le mésentéron comprend deux régions à épithéliums identiques : antérieure « musculaire » avec des anneaux analogues à des cæcums gastriques, postérieure « glandulaire » lisse à glandes « piriformes » sécréto-excrétrices. Les anneaux se forment d'avant en arrière. La cytologie de ces glandes évolue plus que leur morphologie.

1. Morphologie (imaginale). — Le jabot invaginé dans le mésentéron, rétréeit sa lumière et constitue la valvule cardiaque. Ce mésentéron est limité en arrière par six vessies urinaires régulièrement disposées à la périphérie de la limite mésentéron/proctodéum. Le mésentéron, long de 18 à 25 mm, comprend deux régions distinctes :

— la première, jaunâtre, formée par les 2/5 antérieurs, extériorisant 20 à 30 anneaux, constitue l'intestin moyen prétendu « musculaire » par les auteurs précédents. Une ligne médio-dorsale lisse, dépourvue de fibres musculaires longitudinales, sépare les anneaux successifs;

— la deuxième, grisâtre et lisse, formée par les 3/5 postérieurs, parsemée de renflements « piriformes » arrondis en avant, effilés en arrière en appendices, forme l'intestin moyen « glandulaire ». Un court étranglement sépare ces deux régions.

2. Histologie (imaginale) (Azan; fuchsine anilinée et picrate de vert de méthyle). — 1° *Jabot.* — La région postérieure du jabot est entourée par une double ceinture de fibres musculaires striées : une couche externe puissante à direction circulaire, une couche interne, plus mince, à direction longitudinale.

L'épithélium y présente une trentaine d'évaginations de 130 µ de long sur 100 µ de large à la base à cuticule épaisse, hérissées d'une dizaine de dents. Cette région fonctionne comme un gésier non différencié extérieurement.

2° *Valvule cardiaque.* — Le jabot invaginé dans la lumière intestinale conserve sa structure fondamentale. Cependant le nombre des évaginations plus marquées, tombe à une dizaine au fond de la valvule. La cuticule s'y épaissit. La paroi s'allonge dorsalement. A ce niveau, elle s'amincit, se recourbe à angle droit vers la lumière, déterminant ainsi une ouverture plus ou moins elliptique dans l'intestin moyen. Cette paroi est doublée extérieurement d'un épithélium cubique unistratifié provenant de celui de l'intestin « musculaire ». Il est recouvert d'une cuticule à la place de la bordure en brosse intestinale. Il s'est retourné vers le centre de la lumière, en s'amincissant cinq à huit fois, avant de longer le jabot. Seules, quelques fibres musculaires striées à direction longitudinale,

persistent entre les deux épithéliums plus ou moins contigus qui dépassent l'autre paroi du jabot. Les parois, face à face, diffèrent par leurs couches musculaires dorsales amincies. En coupe transversale, la paroi dépassant l'autre forme une sorte de fer à cheval constitué des deux épithéliums contigus, à concavité tournée vers la lumière.

3° *Intestin moyen « musculaire » (prétendu tel).* — En coupe longitudinale, la profondeur des anneaux contigus de la paroi atteint jusqu'à 800 μ, soit du 1/5 au 1/3 du diamètre intestinal maximal. La hauteur des épithéliums varie davantage : de 160 μ dans les invaginations à 40 μ dans les évaginations et le long de la ligne médio-dorsale séparant les anneaux.

Ces bourrelets de l'épithélium intestinal sont comparables aux cæcums gastriques des Orthoptères, et accroissent ainsi la surface digestive du mésentéron. La membrane péritrophique, parfois absente, y paraît déjà, mais très mince.

4° *Intestin moyen « glandulaire ».* — La paroi lisse présente des protubérances aux niveaux des glandes « piriformes ». La zone de passage entre les deux régions en est dépourvue. La paroi, aux faisceaux musculaires striés longitudinaux externes plus volumineux que dans la région « musculaire », montre un épithélium cylindrique. Le cytoplasme, moins « dense » que dans la région précédente, présente cependant une bordure apicale plus régulière en raison de l'uniformité de la paroi. Les noyaux épithéliaux de ces deux régions paraissent riches en DNA (réaction de Feulgen). Les boules de sécrétion apicales, moins abondantes dans la région « musculaire » que dans la région « glandulaire », matérialisent le rôle digestif prédominant de celle-ci. Les cils de la bordure de la première région s'imprègnent d'un mucus moins dense que ceux de la deuxième. Les « cryptes de régénération » se montrent moins abondantes dans la région « musculaire » que dans la région « glandulaire ».

5° *Glandes « piriformes ».* — Leur structure pariétale, malgré l'absence de fibres musculaires longitudinales, est identique à celle de l'intestin moyen.

Nous avons cru y distinguer des « cryptes de régénération », mais leurs noyaux y sont petits, peu nets, situés au pôle basal des cellules épithéliales. Celles-ci, cubiques, plus ou moins irrégulières possèdent un noyau amiboïde peu coloré. Elles paraissent riches en acide ribonucléique (réaction de Brachet).

Leurs bordures apicales sinueuses, à stries remarquablement nettes et régulières, les diffèrencient donc des cellules intestinales.

Près de l'orifice intestinal de la glande, les cellules devenues progressivement plus allongées, s'incurvent le long de la paroi du canal évacuateur, s'identifiant ainsi aux cellules intestinales. Les appendices filiformes postérieurs s'arrêtent un peu en arrière de ces sortes de vessies

urinaires. Leur paroi, de structure malpighienne, nous permet d'affirmer leur rôle excréteur et leur position confirme l'origine endodermique des tubes de Malpighi typiques.

3. ÉVOLUTION AU COURS DES SIX STADES LARVAIRES ET DU STADE IMAGINAL. — 1° *Les anneaux* de la région « musculaire », absents aux trois premiers stades, apparaissent nettement dès le 4ᵉ. Ils se forment successivement d'avant en arrière au cours des stades suivants, devenant de plus en plus hauts et rapprochés. Le rapport nucléoplasmique de l'épithélium diminue progressivement ainsi que celui de la région « glandulaire ». Les deux régions, « musculaire » et « glandulaire », s'accroissent en longueur.

2° *Les glandes* (volume et rapport nucléoplasmique mis à part) varient peu. Leurs cellules, cubiques au premier stade, colorables comme les cellules intestinales, se déforment et perdent progressivement leur colorabilité jusqu'au stade imaginal. Leur lumière, étroite au premier stade, atteint presque la valeur *d/e* imaginale (diamètre de la lumière/épaisseur de la paroi) dès le deuxième stade. Elle s'encombre progressivement de mucus bien jusqu'au stade imaginal.

3° *Les appendices filiformes.* — La hauteur des cellules varie de 4 à 7 μ du premier au septième stade et la longueur de 7 à 26 μ. La lumière, d'abord étroite, s'élargit dès le quatrième stade.

CONCLUSION. — La région postérieure du jabot fonctionne comme un véritable gésier. Le terme « musculaire », utilisé par les auteurs précédents pour les 2/5 antérieurs du mésentéron, est erroné. Les anneaux sont analogues aux cæcums gastriques de la plupart des Insectes phytophages. Les véritables faisceaux musculaires longitudinaux, au nombre de 23 à 25, s'y montrent moins volumineux que dans la région dite « glandulaire ». Le tube digestif, chez *Carausius morosus* sans gésier différencié extérieurement, nous apparaît donc, avec ses annexes, assez complexe.

Le mésentéron semble assurer quatre rôles : digestif rudimentaire dans les 2/5 annelés, plus complet dans les 3/5 postérieurs, sécréteur par les glandes « piriformes », excréteur par leurs appendices filiformes.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) L. BORDAS, *Bull. Mus. Hist. nat.*, 2, 1896, p. 378-380.

(2) A. E. CAMERON, *Proc. Zool. Soc. London*, 1912, p. 173-182.

(3) G. CASTELNUOVO, *Arch. Zool. Ital.*, 20, 1934, p. 443-466.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Poitiers.)

PROTISTOLOGIE. — *Comportement de la vacuole pulsatile pendant la division cellulaire chez les Amibes du genre* Acanthamœba (*Famille des* Hartmannellidæ). Note (*) de M. **Marc Pussard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Amibes du genre *Acanthamœba* possèdent une vacuole pulsatile unique qui croît par gonflement propre mais aussi par confluence de petites vacuoles dont l'ensemble constitue le « complexe vacuolaire » défini par H. de Saedeleer et É. Wolff [1]. L'observation sur le vivant en contraste de phase nous a permis de constater que ce complexe vacuolaire se développait au sein d'une zone de plasma particulier où ne pénètre aucune enclave endoplasmique. La microscopie électronique révèle par ailleurs que le hyaloplasme entourant la vacuole pulsatile d'une Amibe possède effectivement une ultrastructure spéciale [(2), (3)]. Le territoire pulsatile se compose donc d'un plasma pulsatile et d'un complexe vacuolaire qui est la manifestation de l'activité de ce plasma.

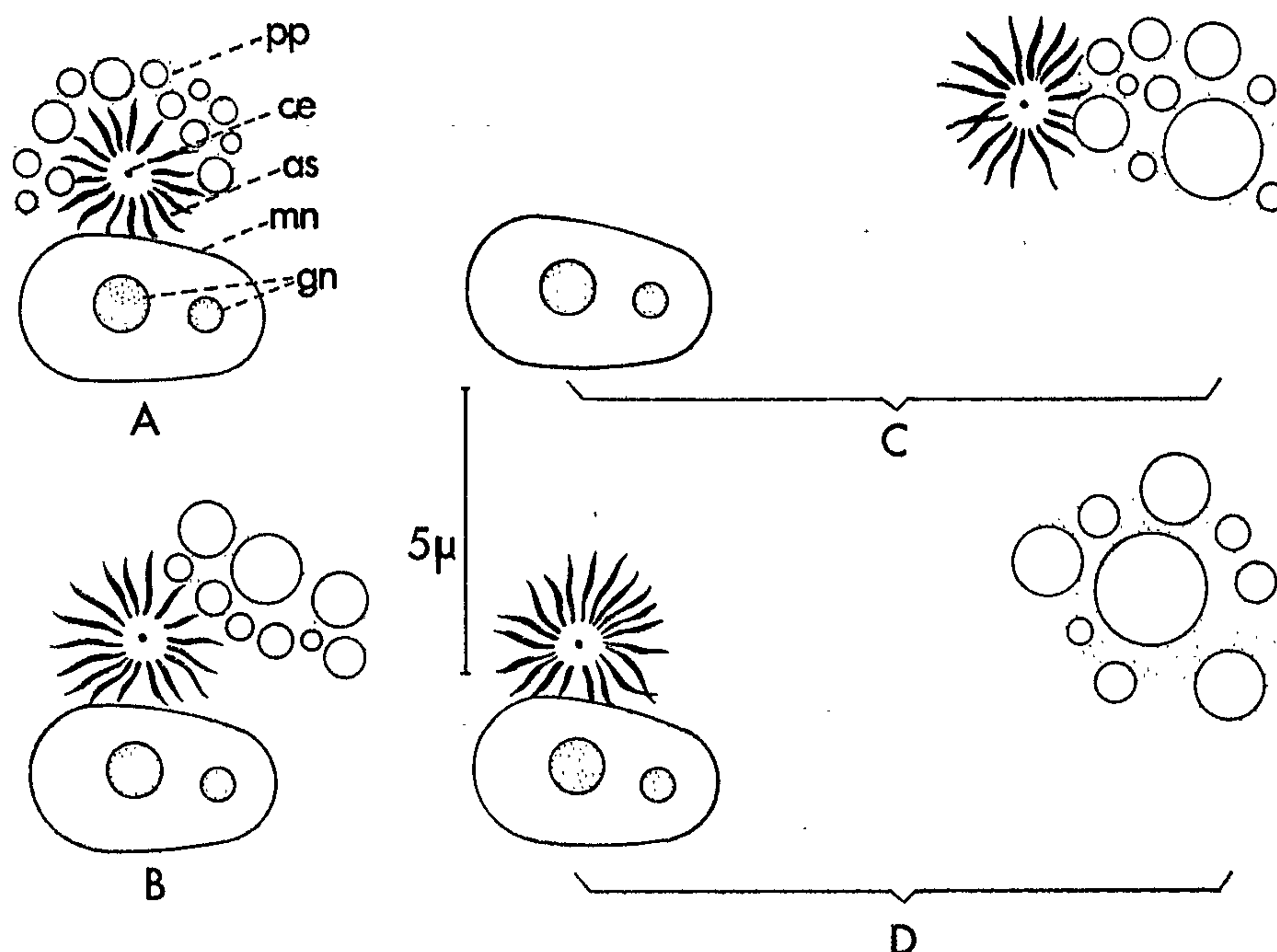
H. de Saedeleer et E. Wolff [4] ont observé la disparition du complexe vacuolaire pendant la mitose et l'apparition d'un nouveau complexe à proximité de chaque noyau-fils. Nous avons pu préciser que ce plasma pulsatile néoformé apparaissait toujours au contact des asters chez *Acanthamœba terricola* n. sp. (espèce qui sera décrite ailleurs) et chez *Acanthamœba* sp. Comandon et de Fonbrune. Ces Amibes, dont nous avons précédemment comparé les caryocinèses [5], s'immobilisent pendant la division cellulaire; les courants cytoplasmiques s'interrompent de la prophase jusqu'au milieu de la télophase. Pendant cette période les enclaves endoplasmiques conservent une position fixe. Cette particularité permet de suivre aisément sur le vif le devenir du plasma pulsatile pendant la mitose.

A la prophase, le rythme de pulsation de la vacuole devient plus rapide comme l'a précisé É. Wolff [6]. Puis, à la suite d'une ultime systole intervenant, soit à la fin de la métaphase, soit au début de l'anaphase, le complexe vacuolaire semble disparaître totalement [1]. D'après nos propres observations, cette disparition correspond en fait à un arrêt momentané de fonctionnement du plasma pulsatile : le complexe vacuolaire est alors réduit à un petit groupe de vacuoles minuscules qui ne croissent ni ne confluent. Le territoire pulsatile est alors pratiquement invisible en lumière ordinaire; par contre, il demeure nettement identifiable en contraste de phase. Nous n'avons jamais assisté à une désagrégation du complexe vacuolaire à ce stade.

Donc le plasma pulsatile persiste et sa destinée pendant la cytodiérèse est liée à la position qu'il occupe par rapport au plan de division, au moment où cessent les courants de cyclose. Si le territoire pulsatile est dans le

plan de division, la progression du sillon provoque sa scission en deux parties par étirement : chaque Amibe-fille hérite d'une de ces parties. Par contre, s'il ne se trouve pas dans le plan de division, une des Amibes-filles reçoit la totalité du complexe vacuolaire pulsatile, tandis que l'autre en est dépourvue.

Ce plasma pulsatile recouvre progressivement son activité au cours de la cytodiérèse.



Stades successifs schématiques de la formation du plasma pulsatile chez *Acanthamœba* sp. Comandon et de Fonbrune.
as, aster; ce, centriole; gn, globules nucléolaires;
mn, membrane nucléaire; pp, plasma pulsatile.

Simultanément une ébauche pulsatile de néoformation apparaît au voisinage du noyau dans chaque Amibe-fille qu'il y ait ou non partage du territoire pulsatile maternel.

Les asters d'*Acanthamœba terricola*, invisibles *in vivo*, ne peuvent être décelés qu'après fixation. Chez les individus télophasiques, le plasma pulsatile néoformé est en contiguité si parfaite avec l'aster qu'il semble y avoir continuité entre les deux organites. Ultérieurement, ils se séparent et les courants de cyclose renaissants entraînent le territoire pulsatile néoformé vers le pôle collopodial où il se fusionne avec le territoire pulsatile maternel, si toutefois l'Amibe en a hérité.

Chez *Acanthamœba* sp., les asters sont visibles *in vivo* sous forme de « figures en araignées » ([7]). De minuscules vacuoles naissent entre les bras de l'aster, disposées en arc, du côté opposé au noyau (*fig.* A); elles

se rassemblent peu à peu, constituant une grappe fixée sur un côté de l'aster (*fig.* B). Ce territoire pulsatile néoformé est en effet relié matériellement à l'aster, comme en témoignent les déplacements de l'ensemble, lorsque renaissent les courants de cyclose (*fig.* C). Finalement intervient la séparation (*fig.* D) : l'aster reste plaqué contre le noyau tandis que le territoire pulsatile entreprend sa migration vers la partie postérieure de l'Amibe.

Parfois, la cytodiérèse est très retardée et l'Amibe passe par un stade transitoire binucléé qui ne possède qu'un seul territoire pulsatile. Celui-ci provient de l'union des deux territoires néoformés et du territoire maternel. Au cours de la cytodiérèse différée qui rétablit l'état uninucléé, l'Amibe se divise par étirement : le territoire pulsatile se situe au centre du pont cytoplasmique reliant les deux Amibes-filles et se scinde en deux éléments.

Les faits que nous venons d'exposer suggèrent les remarques suivantes :

1° Le territoire pulsatile est unique chez les *Acanthamœba* en état physiologique normal. A la fin de la division cellulaire, il y a toujours fusion du territoire pulsatile de néoformation avec le territoire pulsatile primitif, soit que ce dernier se trouve réparti entre les deux jeunes Amibes, soit qu'il demeure dans une seule d'entre elles.

2° Le processus de formation d'un nouveau territoire pulsatile est indépendant de la répartition du complexe vacuolaire primitif au cours de la cytodiérèse : il est constant chez chacune des Amibes-filles. Cela s'oppose à ce qu'on observe chez certains Ciliés, où seul l'individu qui n'hérite pas de l'appareil pulsatile, en élabore un *de novo*.

3° Le rapport constant observé entre l'aster et l'ébauche pulsatile indique que le centrosome joue un rôle important dans cette néoformation. Il est permis de supposer que le centriole exerce une induction sur le hyaloplasme au contact de l'aster : ce hyaloplasme acquiert localement l'ultrastructure particulière au plasma pulsatile. Cette hypothèse est compatible avec le pouvoir organisateur reconnu au centrosome qui élabore pendant la mitose flagelles et organites squelettiques contractiles. chez divers Flagellés.

(*) Séance du 27 mai 1963.
(1) H. de Saedeleer et É. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 106, n° 1, 1931, p. 612.
(2) M. H. Greider, W. J. Kostir et W. J. Frajola, *J. Protozool.*, 5, 1958, p. 139-146.
(3) K. Vickerman, *Expt. Cell. Res.*, 26, 1962, p. 497-519.
(4) H. de Saedeleer et É. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 106, n° 1, 1931, p. 614.
(5) M. Pussard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2695.
(6) É. Wolff, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 678.
(7) J. Comandon et P. de Fonbrune, *C. R. Soc. Biol.*, 124, 1937, p. 1299.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique, 16, rue Claude-Bernard, Paris, 5e.*)

PROTISTOLOGIE. — *Sur les Ciliés du rumen de* Giraffa camelopardalis *L.* Note (*) de Mme **Cécile Noirot-Timothée**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Ciliés du rumen de *Giraffa camelopardalis* ont été observés pour la première fois. Cette faune comporte à la fois des formes bien connues chez d'autres Ruminants et des formes nouvelles. La position systématique des Ophryoscolecidæ rencontrés est en parfait accord avec les hypothèses faites sur l'évolution de cette famille.

La panse des Ruminants domestiques héberge normalement une importante faune de Ciliés, sans doute symbiotiques, appartenant aux familles des *Isotrichidæ* (*Holotricha : Trichostomatida*) et des *Ophryoscolecidæ* (*Spirotricha : Entodiniomorphida*). Il en va de même chez tous les Sélénodontes dont le contenu stomacal a pu être étudié; mais si les observations concernant les *Camelidæ*, les *Cervidæ* et surtout les *Bovidæ* sont assez nombreuses, par contre un seul examen a été pratiqué chez *Tragulus meminna* (*Tragulidæ*) et aucun chez les *Moschidæ*, *Antilocapridæ* et *Giraffidæ*. Pour cette raison il a semblé intéressant d'étudier ce que renfermait la panse d'une Girafe abattue près de Waza (Cameroun) et de rapporter ici le résultat de ces observations (1).

L'échantillon mis à notre disposition renfermait de nombreux Ciliés appartenant aux espèces suivantes :

Isotrichidæ : *Isotricha intestinalis* Stein, 1858 et *Dasytricha ruminantium* Schuberg, 1888, espèces à large diffusion mais surtout fréquentes chez les Ruminants domestiques;

Ophryoscolecidæ : *Entodinium exiguum* Dogiel, 1925; *E. nanellum* Dogiel, 1921; *E. simplex* Dogiel, 1925; *E. longinucleatum* Dogiel, 1925 forma *longinucleatum* Wertheim, 1934; *E. minimum* Schuberg, 1888 forma *minimum* Wertheim, 1935; *E. bidentatum* n. sp. (2); *E. tridentatum* n. sp.; *Diplodinium giraffæ* n. sp.; *Eudiplodinium confusum* n. sp. (3); *E. maggii*; Fiorentini, 1889 forma *costatum* Wertheim, 1933; *Enoploplastron triloricatum* Dogiel, 1925 forma *triloricatum* Dogiel, 1925; *Epidinium ecaudatum* Fiorentini, 1889 forma *ecaudatum* Sharp, 1914; *E. e.* forma *caudatum* Sharp, 1914; *E. e.* forma *bicaudatum* Sharp, 1914; *E. e.* forma *tricaudatum* Sharp, 1914; *E. e.* forma *quadricaudatum* Sharp, 1914; *E. e.* forma *parvicaudatum* Awerinzew et Mutafowa, 1914; *E. camerounense* n. sp., soit 18 formes dont 3 nouvelles, les autres ayant au contraire été déjà signalées chez de nombreux hôtes.

La composition de cette faune appelle quelques commentaires, à caractère provisoire, certes, puisqu'un seul échantillon a pu être examiné, mais intéressants en raison de leur accord avec les hypothèses faites sur l'évolution des *Ophryoscolecidæ* [(4), (5)]. D'une part, en effet, cette famille représente un bel exemple d'évolution orthogénétique, et il est relati-

vement facile de classer les genres et sous-genres suivant un ordre de complexité croissante. D'autre part, on constate que le genre le plus simple, *Entodinium*, existe chez tous les Ruminants étudiés jusqu'à présent, que les genres et sous-genres plus complexes sont moins largement répandus, et que, d'une manière générale, plus les espèces sont évoluées, plus stricte est leur localisation. Partant de ces données, Dogiel (4) a pu esquisser l'arbre généalogique des *Ophryoscolecidæ* par comparaison avec celui des Sélénodontes et évaluer l'ancienneté probable des différents genres et sous-genres. Les plus anciens : *Entodinium*, *Diplodinium* s. s., *Eudiplodinium*, *Enoploplastron* et *Epidinium*, sont apparus, soit à l'Éocène (les deux premiers), soit pendant l'Oligocène (les trois autres), c'est-à-dire avant que le phylum des *Giraffidæ* ne s'isole de la souche commune (sans doute vers la fin du Miocène). Or ce sont précisément à ces genres et sous-genres qu'appartiennent les espèces trouvées dans la panse de *Giraffa camelopardalis*. On n'y observe par contre aucun représentant des sous-genres *Elytroplastron* et *Polyplastron* (6), ni des genres *Opisthotrichum*, *Ophryoscolex* et *Caloscolex*, tous apparus pendant le Pliocène, semble-t-il, et assez strictement inféodés à un ou quelques groupes de Ruminants. L'existence, chez les *Giraffidæ*, d'un genre très évolué, propre à la famille, tel que *Caloscolex* pour les Camelidæ, ou même de plusieurs genres, ne semblait pas exclue théoriquement et reste fort possible tant que des observations plus nombreuses n'auront pas été faites (7). Il conviendrait d'ailleurs d'étudier non seulement les Ciliés stomacaux des Girafes, mais également ceux des Okapis.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) M. Mouchet a bien voulu récolter ce matériel et m'en confier l'étude.

(2) Les espèces nouvelles seront décrites ultérieurement dans un Mémoire sur les *Ophryoscolecidæ* d'Afrique.

(3) Il s'agit, en fait, d'une espèce bien connue et largement répandue, surtout chez les Ruminants africains, mais mal étudiée et rapprochée à tort d'*Eudiplodinium neglectum* Dogiel, 1925 forma *impalæ* Dogiel, 1925.

(4) V. A. Dogiel, *Quart. J. Micr. Sc.*, 88, 1947, p. 337-343.

(5) C. Noirot-Timothée, *Ann. Sc. Nat., Zool.*, (12), 2, 1960, p. 527-718.

(6) La présence du sous-genre *Ostracodinium* semblait possible, puisque, d'après Dogiel, il serait apparu pendant le Miocène; cependant nous ne l'avons pas notée.

(7) Dogiel avait supposé qu'on pourrait trouver un genre assez voisin de *Troglodytella* (présent chez les Gorilles et les Chimpanzés) et expliquant l'origine de celui-ci; mais il semble que ce genre soit plus proche des *Polydiniellidæ* (Ciliés de l'intestin des Éléphants) que des *Ophryoscolecidæ*.

(*Centre d'Enseignement supérieur d'Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

ENTOMOLOGIE. — *Utilisation d'indices morphométriques pour distinguer entre elles les Oscinies adultes nuisibles aux céréales.* Note (*) de MM. **Jean René Le Berre** et **Henri Chevin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

En l'absence de critères morphologiques permettant de distinguer sans ambiguïté les adultes d'*Oscinella frit* L. de ceux d'*Ocinella pussilla* Meig., il est nécessaire de faire appel à la biométrie. Les différences morphométriques observées viennent ainsi s'ajouter aux différences biologiques et écologiques déjà connues.

Le problème de la spéciation chez les Oscinies nuisibles aux céréales, posé par Ross [1] dès 1937, demeure encore à peu près entier en dépit des nombreuses études publiées depuis. Ainsi que nous l'avons signalé à différentes reprises [[2], [3], [4], [5]], la confusion qui règne chez ce petit groupe de Diptères tient principalement à l'absence de caractères morphologiques bien tranchés permettant de reconnaître les Oscinies en présence C'est ainsi, par exemple, que la couleur sombre des tibias antérieurs et postérieurs, seul critère désigné chez les adultes pour distinguer *Oscinella frit* L. d'*Oscinella pusilla* Meig. n'est pas stable; elle peut, en effet, subir un éclaircissement plus ou moins prononcé, par changement de plante-hôte ou élévation de température, ce qui donne lieu à l'apparition de nombreux types dits « intermédiaires » [1], dont les plus clairs sont difficilement discernables des représentants véritables d'*Oscinella pusilla*.

Ces faits ont d'ailleurs servi à Karpova pour étayer l'hypothèse selon laquelle *O. pusilla*, variation extrême d'*Oscinella frit*, n'aurait pas valeur d'espèce.

Cependant l'observation dans la nature, doublée d'une expérimentation précise au laboratoire, montre que ces deux Oscinies présentent de nettes différences biologiques [[3], [6]] et écologiques [[7], [8], [9]]. Nous avons donc pensé faire appel à la biométrie pour chercher à : 1° distinguer plus nettement les adultes d'*O. frit* de ceux d'*O. pusilla*; 2° définir la position systématique des « types intermédiaires » par rapport aux deux types extrêmes; 3° voir au laboratoire si l'hybridation est possible entre des adultes *O. frit* et *O. pusilla* taxonomiquement bien définis.

Pour ce travail, nous avons utilisé des mouches de deux origines. Les unes sont issues des élevages de sélection conduits au laboratoire sous des conditions de milieu identiques et constantes. Les autres proviennent de récoltes, soit de jeunes plantes d'orge ou de blé *Triticum spelta* L., soit d'épis d'orge, naturellement contaminés et placés en éclosoirs pour obtenir les Oscinies adultes.

Un premier examen de la pigmentation des tibias antérieurs et postérieurs de chaque mouche préalablement numérotée permet de répartir les

individus de chaque population en types « *frit* », « *pusilla* », et « intermédiaire », selon une méthode déjà décrite [(2), (4)]. On obtient ainsi des tableaux de contingence représentés dans la figure ci-contre (A_2, B_2, C_2), qui rendent compte du degré d'hétérogénéité des populations étudiées.

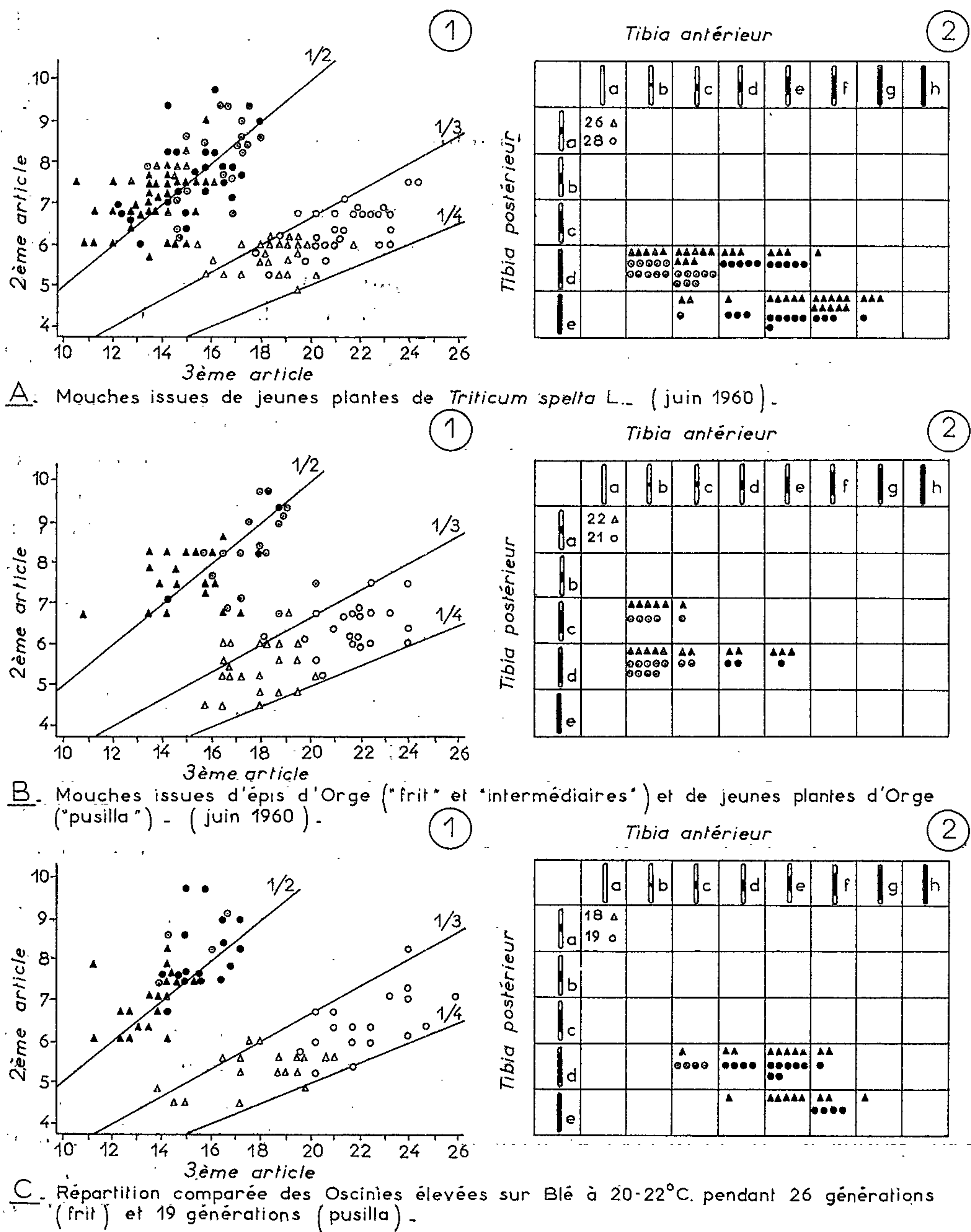


Fig. 1. — Correspondance entre la couleur des tibias et l'indice taxonomique L (en 1/100 mm) 2e article/L (en 1/100 mm) 3e article du chète antennaire pour la distinction d'*Oscinella frit.* L et d'*Oscinella pusilla* Meig.

Diverses mesures ont ensuite été effectuées sur les organes suivants : articles des pattes, nervures des ailes, chète antennaire, pénis, oviscapte, ligne de verrues se trouvant sur les fémurs médians des mâles. Après comparaison des valeurs obtenues, il est apparu que deux groupes de mesures seulement permettent de distinguer de façon nette les Oscinies à tibias clairs de celles à tibias plus ou moins sombres, quelle qu'en soit la provenance.

Il s'agit, d'une part de la longueur des deuxième et troisième articles du chète antennaire; d'autre part, du nombre des verrues et de la distance moyenne entre chacune d'elles.

L'examen des représentations graphiques A_1, B_1, C_1 de la figure montre en effet que le rapport 2e article/3e article du chète antennaire partage les Oscinies en deux groupes nettement séparés. Comparée aux répartitions observées précédemment (tableaux A_2, B_2, C_2), la ségrégation qu'on obtient à l'aide de cet indice morphométrique est plus franche, puisque les types intermédiaires se trouvent manifestement inclus dans la population *Oscinella frit*. La séparation est encore plus nette lorsqu'on s'adresse aux populations issues des élevages de sélection conduits au laboratoire (C_1). Une étude complémentaire nous a, en outre, montré que ni les changements de plante-hôte, ni l'action du facteur thermique ne modifient le rapport 2e article/3e article du chète antennaire alors même que la pigmentation des tibias peut varier de façon très accusée. Il n'y a donc pas transformation complète d'un type à l'autre contrairement à ce qu'ont affirmé divers auteurs de langue russe.

L'analyse statistique que nous avons effectuée corrobore d'ailleurs ces conclusions. En effet, les moyennes des rapports obtenues chez ces deux espèces (0,511 et 0,298 respectivement pour *O. frit* et *O. pusilla*) donnent une différence pour laquelle la valeur t du test de Snedecor est de 34,80, ce qui correspond à une probabilité inférieure à 1 ‰. La discrimination entre les deux types, même réalisée sur un seul individu, peut ainsi se faire avec très peu de chances d'erreur puisqu'au seuil de 5 %, la limite fiduciaire supérieure de « *pusilla* » est 0,350 et la limite fiduciaire inférieure de « *frit* », 0,390.

Une séparation aussi franche et aussi stable à l'égard des conditions de milieu est également obtenue, mais pour les mâles seulement, en utilisant les mensurations pratiquées sur les verrues des fémurs médians.

L'application de la biométrie permettant ainsi d'obtenir une plus grande rigueur dans la systématique des Oscinies qui s'attaquent aux céréales, nous en avons profité pour essayer de croiser entre elles les mouches *O. frit* et *O. pusilla*. Sans entrer dans le détail des expériences effectuées et des résultats obtenus, nous indiquerons seulement qu'aucun accouplement n'est observé entre ces deux types d'Oscinies, ce qui explique l'absence de descendance hybride. La contradiction qui existe entre nos résultats et ceux présentés par Karpova [7] et Selivanova [8] peut s'expliquer par la

différence des méthodes de discrimination utilisées. Ce point particulier sera discuté ailleurs.

Nous sommes ainsi conduits à admettre que les Oscinies, qui s'attaquent aux céréales cultivées en France, appartiennent à deux bonnes espèces, *Oscinella frit* L. et *Oscinella pusilla* Meig., différant entre elles par des caractères écologiques, biologiques et morphométriques. En outre, les modifications provoquées par l'action de divers traitements intéressant exclusivement la pigmentation, ne peuvent en aucune façon étayer l'hypothèse d'une filiation actuelle entre *Oscinella frit* et *Oscinella pusilla*; si celle-ci existait il faudrait évidemment en rechercher ailleurs les causes.

Par ailleurs, n'ayant trouvé aucune différence notable dans la structure des *genitalia*, il reste à découvrir les raisons qui empêchent l'accouplement entre ces deux espèces.

Enfin, contrairement aux conclusions formulées par Bjerkander et récemment analysées par Collin ([10]), *Oscinalla frit* peut parfaitement s'attaquer aux jeunes céréales et aux épis en formation, donnant lieu ainsi à des types de dégât très différents.

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) K. Ross, *Landw. Jb. Schweiz*, 51, 1937, p. 585-666.
([2]) J.-R. Le Berre *C. R.* 11e *Symposium International Phytopharmacie et Phytiatrie*, Gand, 1959, p. 593-610.
([3]) J.-R. Le Berre, *Conférence scientifique pour la Protection des Plantes*, Budapest, 1960, p. 271-280.
([4]) J.-R. Le Berre et H. Chevin, *Ann. Épiph.*, 1961, p. 433-444.
([5]) J.-R. Le Berre et J.-P. Moreau, *Ann. Nutrit.* et *Aliment.*, 16, 1962, p. 239-245.
([6]) J.-R. Le Berre et A. Vijverberg, *Ann. Épiph.*, 12, 1961, p. 453-461.
([7]) A. I. Karpova, *Zool. Zhurn.*, 35, 1956, p. 729-740.
([8]) S. N. Selivanova, *Zool. Zhurn.*, 30, 1951, p. 540-544.
([9]) J.-P. Moreau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1831.
([10]) J. E. Collin, *Trans. Roy. Ent. Soc.*, London, 1946, p. 167-148.

(*Station Centrale de Zoologie agricole,*
I. N. R. A., Versailles
et *Laboratoire d'Entomologie, Faculté des Sciences, Orsay.*)

CYTOLOGIE. — *Microscopie électronique de la fibrogenèse cellulaire du collagène, chez l'Éponge siliceuse* Tethya lyncurium *LK.* Note (*) de M. **Max Pavans de Ceccatty** et Mlle **Yvette Thiney**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le squelette organique des Spongiaires, parfaitement distinct du squelette minéral fait de spicules, est aujourd'hui considéré comme une formation constituée de fibres du groupe des collagènes. Les investigations physiques, chimiques, et de microscopie électronique des auteurs récents [Marks et coll. (1), Gross et coll. (2)], concordent sur la présence et la conformation de fibrilles, soit isolées, soit groupées en faisceaux, à structure caractéristique malgré certaines variations ou particularités.

Cette unité structurale du collagène chez tous les Métazoaires est assortie d'une similitude d'origine, en rapport avec la présence de cellules mobiles, du type des fibroblastes. Chez les Éponges, ces cellules correspondent aux spongioblastes du mésenchyme, mais plus particulièrement aux lophocytes (cellules à pinceau) auxquels nous avons attribué un rôle primordial dans l'élaboration de la trame fibreuse chez *Pachymatisma* et *Chondrosia* (3). Tuzet et Paris (4) devaient confirmer cette interprétation en étudiant *Tethya*. En effet, les observations accomplies nous conduisaient à voir dans la trame fibreuse : « *des rubans fibrillaires au bout desquels se trouvent des cellules mobiles, les lophocytes, qui circulent librement au sein des tissus en sécrétant dans leur sillage les faisceaux de fibres parallèles* ». L'analyse préliminaire de ces éléments et de leur élaboration, effectuée chez *Tethya* à l'aide de la microscopie électronique, renforce cette conclusion (*fig.* 1) et permet d'apporter des précisions d'intérêt général sur la fibrogenèse cellulaire du collagène.

Explication des figures.

Les clichés ont été obtenus avec un microscope électronique « O. P. L. type MEU », sur des coupes pratiquées avec l'ultramicrotome « Leitz ». Les tissus furent fixés au tétroxyde d'osmium (tamponné selon la technique de Palade, ou celle de Millonig) et colorés au permanganate de potassium : coloration précédée ou non d'une imprégnation par l'acide phosphotungstique pendant la déshydratation.

Fig. 1. — Coupe épaisse d'un lophocyte en cours de désintégration partielle. La cellule traîne dans son sillage le pinceau de fibres de collagène. *En oblique, à gauche*, fin prolongement (et mitochondrie) d'une autre cellule. (G × 36 500.)

Fig. 2. — Noyau et zone centrale d'un lophocyte étiré. Le bord droit de la cellule montre très nettement quelques points de fonte membranaire (flèches) accompagnant la fibrogenèse. (G × 25 000.)

Fig. 3. — Prolongement postérieur d'un lophocyte, dans l'axe d'un faisceau de fibres à structure tubulaire (flèches). La mauvaise définition membranaire pourrait être en rapport avec la fibrogenèse. (G × 37 000.)

PLANCHE I.

2







1

3

PLANCHE II.

4



6





5



7

Fig. 4. — Égrènement d'enclaves et fibrogenèse membranaire (flèches) à partir de la cellule ou de ses inclusions libres. (G × 42 000.)

Fig. 5. — Formation de cinq à six fibres (flèches), dirigée par la membrane d'une vésicule libérée par la désintégration cellulaire. (G × 58 500.)

Fig. 6. — Périodicité axiale, à 4 ou *n* bandes (flèches), des fibres de collagène. (G × 87 000.)

Fig. 7. — Fibrogenèse à partir de la membrane cellulaire (flèches) et à proximité d'enclaves cytoplasmiques sous-jacentes. (G × 50 000.)

Les fibres, jamais ramifiées, du squelette organique cortical de *Tethya*, présentent un diamètre égal sur toute leur longueur, mais variable selon les territoires de l'Éponge : les dimensions moyennes sont de l'ordre de 140 Å. Sur certaines préparations une striation transversale apparaît avec, rarement, quatre bandes disposées selon une périodicité difficile à évaluer mais qui nous semble bien de l'ordre de 640 Å (*fig.* 6). Enfin, de nombreuses coupes révèlent la structure tubulaire [Kennedy ([6])] de ces filaments (*fig.* 3).

Les lophocytes élaborateurs ont un noyau plus ou moins régulier (*fig.* 2), mais se caractérisent surtout par leur richesse en enclaves diverses fortement réductrices du tétroxyde d'osmium, en vésicules, cisternæ et granules énigmatiques, auprès des mitochondries et masquant la plupart du temps le réticulum endoplasmique. La migration de la cellule entraîne son élongation, laissant derrière elle un prolongement étiré, souvent vide de toute inclusion, et occupant l'axe central d'un faisceau de fibres (*fig.* 3). Toutes ces données sont très proches de celles fournies par Bradbury et Meek ([5]) dans leur étude de la fibrogenèse chez la Sangsue *Hirudo medicinalis*.

Les fibrilles de collagène sont toujours étroitement associées aux lophocytes, et leur genèse implique sans aucun doute un processus membranaire de ces derniers. Il semble qu'on puisse adopter l'interprétation de Porter et Pappas ([7]) pour qui ces fibres se forment « par » la membrane cellulaire des fibroblastes plutôt que « sur » ou « contre » elle. *La production de fibres, parallèles ou perpendiculaires à la limite cellulaire, s'accompagne en effet d'une fonte locale de la membrane* à l'endroit où les filaments s'insèrent sur le lophocyte ou s'accolent à lui (*fig.* 2 et 7); fonte qui pourrait être suivie d'une rapide reconstitution. Nous n'avons jamais relevé la présence de fibrilles intracytoplasmiques, comme celles signalées dans les fibroblastes par Chapman ([8]) dont les observations recoupent pourtant les nôtres sur un point essentiel : l'appréciable désintégration cellulaire accompagnant la fibrogenèse.

Chez *Tethya*, les déplacements du lophocyte traduisent cette désintégration par l'égrènement d'un chapelet irrégulier et hétérogène, formé d'éléments divers qui se trouvent alors enrobés dans le sillage fibreux de la cellule (*fig.* 4 et 5). Divers auteurs, tels que Godman et coll. ([9]), ont supposé que cette désagrégation partielle, ou émission massive

d'enclaves, jouait un rôle dans la fibrogenèse à partir des fibroblastes. Nos observations montrent que *les vésicules et inclusions ainsi libérées sont effectivement le siège d'une élaboration fibrillaire dirigée par leur membrane, au cours de processus parallèles à ceux de la cellule d'origine et de son enveloppe propre.*

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) *J. Exper. Zool.*, 111, 1949, p. 55-78.
(2) *Amer. Assoc. Adv. Sc.; Calcification in biol. syst.*, 1956, p. 395-409.
(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2103.
(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3088.
(5) *Quart. J. Micr. Sc.*, 99, 1958, p. 143-148.
(6) *Science*, U. S. A., 121, 1955, p. 673-674.
( ) *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 153-166.
( ) *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 639-651.
(9) *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 719-760.

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de substances polycationiques sur la détermination embryonnaire de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le récent développement des recherches sur les synthèses d'enzymes a permis de préciser les fonctions des acides nucléiques au cours des synthèses protéiques [(1), (2)]. L'information spécifique inscrite dans l'acide désoxyribonucléique du gène est transmise aux centres de synthèses cytoplasmiques par l'intermédiaire d'une forme particulière d'acide ribonucléique, le « messager ». Les acides aminés utilisés au cours de ces synthèses sont eux-mêmes transférés par une autre forme d'acide ribonucléique appelée « acide ribonucléique soluble ou de transfert ». La synthèse des protéines s'effectue dans le cytoplasme au niveau de particules de nature ribonucléoprotéique, les ribosomes. En raison de leur charge négative, les acides nucléiques sont capables de se combiner avec des molécules chargées positivement; la formation de ces combinaisons en influant sur les fonctions des acides nucléiques peut interférer avec les processus de synthèses qu'ils contrôlent. Dès 1951, Stedman et Stedman (3) avaient suggéré un effet régulateur des protéines basiques du noyau, les histones sur l'activité des gènes. Des études récentes ont montré que les histones exercent une action déprimante sur la synthèse de l'acide ribonucléique « messager » par les noyaux [(4), (5)].

Dans cette Note, nous examinerons plus particulièrement les effets de différents dérivés cationiques, polyamines et protéines basiques ainsi que des polymères de la lysine et un complexe du cobalt, sur la différenciation de l'œuf de l'Oursin *Paracentrotus lividus*. Les chaînes des polyamines étudiées sont de longueurs différentes. Ce sont en commençant par les plus courtes, la putrescine ou 1.4-butanediamine, la cadavérine ou 1.5-pentanediamine et enfin la spermidine et la spermine. Les protéines basiques étudiées sont l'histone d'origine thymique et une protamine, la salmine utilisée sous la forme de sulfate de poids moléculaire de l'ordre de 8 000. Les trois polymères de la lysine ont des poids moléculaires de l'ordre de 2 500, 40 000 et 110 000. A ces substances nous avons ajouté un complexe du cobalt, le nitrate de tétracobalt-III-hexol-hexaéthylènediamine.

La formule de ce complexe hexavalent, de poids moléculaire 1 124 est



$$[Co\{(OH)_2Co(H_2N-CH_2-CH_2-NH_2)_2\}_3](NH_3)_6.$$

Il présente une forte affinité pour les groupes chargés négativement des acides nucléiques (6). Nous avons préparé ce complexe par la méthode de Werner (7).

Les œufs de *Paracentrotus lividus* sont transférés 30 mn après la fécondation dans des cristallisoirs d'élevage contenant en solution, à différentes concentrations, les substances étudiées. Ces solutions sont obtenues par dilution d'une solution mère préparée le jour de l'expérience. Le pH est ajusté à 8,1. Toutes les cultures sont faites à la température du laboratoire. Une partie des embryons est transférée dans l'eau de mer normale après 20 h de traitement afin d'examiner le degré de réversibilité des effets exercés par les agents sur le développement des œufs.

Les concentrations élevées 1.10^{-1} M de polyamine inhibent le développement et l'effet inhibiteur augmente avec la longueur de la chaîne. En présence de putrescine et de cadavérine 1.10^{-1} M les œufs atteignent le stade morula avancé, tandis que la spermidine et la spermine arrêtent le développement au début de la segmentation. Aux concentrations 5.10^{-2} M et 2.10^{-2} M, la putrescine, la cadavérine et la spermidine favorisent le développement de larves à symétrie radiale. Celles-ci présentent un allongement caractéristique de leur lobe préoral et les spicules au nombre de 4 à 6 sont disposés en une couronne encerclant la base de l'archentéron. A la concentration 2.10^{-2} M la spermine exerce une influence animalisante très nette qui s'exprime par l'agrandissement de l'épaississement ectodermique apical et l'extension de la touffe ciliée qui le recouvre. Avec des concentrations plus faibles, 1.10^{-2} M par exemple, l'action de la putrescine et de la cadavérine sur la détermination embryonnaire n'est pas observée et dans ces conditions des pluteus normaux se développent; ils se distinguent des témoins par leur taille plus petite. A cette même concentration, 1.10^{-2} M, la spermidine induit le développement de larves à symétrie radiale, cependant que la spermine exerce une action animalisante. L'animalisation des larves s'observe encore avec la spermine à la concentration 5.10^{-3} M. L'activité animalisante de ces polyamines augmente donc avec la longueur de leur chaîne.

Peu d'essais ont été faits avec l'histone, celle-ci étant précipitée dans l'eau de mer. Nous avons toutefois observé, en présence d'histone, un ralentissement considérable du développement, les témoins atteignant le stade plutéique alors que les embryons cultivés en présence d'histone sont de jeunes gastrulas non écloses à parois épaisses.

La protamine s'est montrée très toxique et des concentrations de 0,2 mg/ml arrêtent le développement au cours de la segmentation. Des morulas avancées et quelques blastulas sont obtenues dans les solutions contenant 0,1 mg/ml. Le stade gastrula est atteint avec 0,05 mg/ml. Les spicules sont nombreux et disposés en une couronne encerclant la base de l'archentéron. Ces caractères indiquent une tendance à la symétrie radiale. Enfin dans les solutions contenant 0,02 mg/ml des pluteus se développent. Leur structure est normale mais leur taille est inférieure à celle des témoins.

Les effets exercés sur le développement de l'œuf par les polymères de la lysine dépendent de leur poids moléculaire. D'une façon générale les

polymères de la lysine sont moins toxiques que la protamine. Les stades morulas et blastulas sont atteints avec des concentrations de l'ordre de 1 mg/ml.

La polylysine (P. M. 2 500) à la concentration 0,1 mg/ml favorise l'agrandissement de l'épaississement ectodermique apical et de la touffe ciliée qui le recouvre. La disposition en couronne des spicules multiples encerclant l'archentéron, est l'indice d'une symétrie radiale chez les gastrulas développées en présence de ce polymère. A la concentration 0,05 mg/ml, les polymères de poids moléculaire plus élevé, c'est-à-dire 40 000 et 110 000, inhibent l'éclosion. Quelques rares embryons éclosent dans ces conditions; ce sont des blastulas et des gastrulas, leur touffe ciliée apicale est légèrement agrandie. Le report dans l'eau de mer favorise l'éclosion et les embryons se développent alors en pluteus souvent déformés avec des bras anormalement orientés. Les spicules sont très développés et présentent de grandes irrégularités de structure.

Le complexe du cobalt exerce une activité animalisante très forte sur une gamme très large de concentrations s'étendant de 3.10^{-4} M à 2.10^{-5} M. L'extension de la touffe ciliée apicale peut atteindre les types 1/2 et 2/3 selon la classification de Hörstadius [8]. L'éclosion des larves est retardée dans les solutions 1.10^{-3} M à 3.10^{-4} M. Les œufs cultivés pendant 20 h dans les solutions 1.10^{-3} M à 2.10^{-4} M, puis transférés dans l'eau de mer normale, forment des larves à symétrie radiale. Ce phénomène est d'autant plus accentué que la concentration du complexe cobaltique est plus élevée.

Conclusion. — Les substances polycationiques étudiées ici présentent en commun, bien qu'à des degrés différents, la propriété d'induire l'animalisation des larves ou de provoquer la formation de types larvaires à symétrie radiaire. Aucun signe de végétalisation, avec l'hyperdéveloppement des structures entomésodermiques qui caractérise ce phénomène, n'a été observé. L'histone est de tous ces agents celui qui exerce les effets les moins caractéristiques. Les conditions de l'expérimentation en raison de la précipitation de l'histone par l'eau de mer sont peu favorables à l'étude des effets de cette protéine. Il serait intéressant d'étudier les effets de l'histone en l'injectant directement dans le cytoplasme de l'œuf. La protamine, protéine riche en arginine, s'est montrée la plus toxique des substances étudiées. Sa toxicité est beaucoup plus forte que celle des différents polymères de la lysine. Ce fait peut être rapproché des observations de Allfrey et coll. [5] montrant que les histones riches en arginine inhibent plus fortement les activités de synthèse des noyaux que les histones riches en lysine.

Le fait que les substances étudiées possèdent en commun la propriété de se combiner aux acides nucléiques et d'induire l'animalisation suggère l'existence d'une relation possible entre ces deux phénomènes; l'affinité des acides nucléiques pour les dérivés cationiques est susceptible de perturber leur fonction. Ces perturbations peuvent théoriquement inter-

venir à plusieurs niveaux. En se fixant sur l'acide désoxyribonucléique des noyaux, les synthèses d'acide ribonucléique et en particulier la synthèse des « messagers » peuvent être inhibées. Ce phénomène dépend en premier lieu de la pénétration des agents dans le noyau. Dans le cytoplasme la formation des combinaisons entre les acides nucléiques et les dérivés polycationiques peut perturber le transfert de l'information par le « messager » ainsi que le transfert des acides aminés par l'acide ribonucléique « soluble ». Enfin, les ribosomes, lieu de synthèses protéiques cytoplasmiques, contiennent à la fois de l'acide ribonucléique et des protéines basiques [(9), (10)]. Il y a lieu de rappeler ici que des dérivés organiques polysulfoniques ou carboxyliques exercent des effets animalisants caractéristiques (11). L'activité animalisante de ces dérivés acides augmente d'ailleurs avec la force de leurs fonctions acides et leur affinité pour les protéines (12). Les ribosomes, de par leur constitution, apparaissent ainsi le lieu possible d'un phénomène de compétition en raison de l'affinité des dérivés polycationiques pour les acides nucléiques d'une part et de celle des dérivés organiques acides pour les protéines basiques d'autre part.

Des phénomènes de cet ordre intervenant au niveau des ribosomes, ou même selon le degré de pénétration des agents étudiés, au niveau du noyau, pourraient ainsi être à l'origine des effets animalisants obtenus à la fois avec des dérivés polycationiques et des dérivés polyanioniques. L'étude de ces phénomènes doit contribuer à préciser le déterminisme de l'animalisation chez l'œuf d'Échinoderme et d'une façon plus générale les processus de la différenciation cellulaire dans cet organisme.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) F. JACOB et J. MONOD, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.
(2) J. D. WATSON, *Science*, 40, 1963, p. 17.
(3) E. STEDMAN et E. STEDMAN, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, B, 235, 1951, p. 565.
(4) R. HUANG et J. BONNER, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 48, 1962, p. 1216.
(5) V. G. ALLFREY, V. C. LITTAU et A. E. MIRSKY, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 49, 1963, p. 414.
(6) H. L. BOOIJ et H. G. BUNGENBERG DE JONG, *Protoplasmologia*, 1, 1956, p. 1.
(7) A. WERNER, *Berichte*, 40, 1907, p. 2121.
(8) S. HÖRSTADIUS, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 14, 1935, p. 251.
(9) J. A. V. BUTLER, P. COHN et P. SIMSON, *Biochim. Biophys. Acta*, 38, 1960, p. 386.
(10) J. P. WALLER et J. J. HARNIS, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 47, 1961, p. 18.
(11) R. LALLIER, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 30, 1957, p. 185.
(12) R. LALLIER, *Arch. Biol.*, 69, 1958, p. 497.

(*Station Zoologique, Villefranche-sur-mer, Alpes-Maritimes.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Aberrations chromosomiques associées à des hypomorphoses, consécutives à l'irradiation de l'œuf par des rayons* γ, *chez l'Amphibien Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de M. **Louis Gallien**, Mlle **Monique Labrousse** et M. **Jean-Claude Lacroix**, présentée par M. Robert Courrier.

Des œufs fécondés de Pleurodèle soumis à l'action de rayons γ manifestent des aberrations chromosomiques, telles que cassures et remaniements. Celles-ci, dans les cas étudiés, sont associées à des hypomorphoses.

A la suite de recherches entreprises pour éprouver la radiosensibilité de l'œuf fécondé de Pleurodèle, soumis à un flux de neutrons ([1]), nous avons étendu les expériences au rayonnement γ. Le but était d'éprouver le système germinal monocellulaire que représente l'œuf d'Amphibien, comme test de l'efficacité des rayonnements.

Protocole expérimental. — Les œufs non dégangués sont déposés par groupes de 15, dans un tube à essai contenant un volume d'eau de 5 ml. Le tube est ensuite introduit dans la bombe au cobalt génératrice de rayons γ. L'intensité du rayonnement retenue est de $0,5.10^{18}$ eV par centimètre cube et par heure, intensité calculée avec le dosimètre de Fricke (oxydation du sulfate ferreux en milieu H_2SO_4, 0,8 *n*, pour G = 15,6 ([2]). Les irradiations ont duré 30 s, 1 mn, 2 mn, selon les lots. Elles sont administrées pendant une des étapes principales de la fécondation. Celle-ci s'étend sur 6 h ([3]). 373 œufs ont été traités dans ces conditions.

Résultats. — Leur ensemble est donné dans le tableau ci-dessous.

Nombres d'œufs traités.	Embryons létaux jusqu'au stade 22.	Embryons présentant des hypomorphoses associées à des aberrations chromosomiques (stade 22 à stade 34). Anencéphalie.	Microcéphalie.	Œdème. Atrophie branchiale.	Embryons d'apparence normale au stade 34.
373	271	22	17	9	54
Embryons porteurs d'aberrations chromosomiques		10	7	3	–

Les stades de références correspondent à la Table de développement de Gallien-Durocher (1957) ([4]). Le stade 22 est celui du bourgeon caudal; le stade 34, celui de l'éclosion.

Dans cette première analyse, nous limitons l'étude aux 48 embryons des stades 22-34 présentant des hypomorphoses, et parmi lesquels 20 ont révélé des aberrations chromosomiques importantes. L'analyse de la consti-

tution chromosomique a été réalisée par la technique des écrasements d'épiderme, caudal ou ventral, associée à un prétraitement par la colchicine (0,5 %) et à une coloration à l'orcéine ([5]). Le caryotype diploïde normal du Pleurodèle est $2n = 24$.

Étude des constitutions chromosomiques. — On peut, dans l'état actuel de nos recherches, distinguer deux types principaux d'anomalies. D'une part, des cassures de chromosomes, conduisant à la formation de fragments d'importance variable, les uns acentriques, les autres comportant un centromère; d'autre part, des remaniements, se traduisant notamment par des translocations. Nous retiendrons quatre cas concrets représentatifs de l'ensemble des observations.

Animal 6/S III-2. — Irradiation de l'œuf à 2 h 30 mn (migration des pronuclei) pendant 2 mn. Développement d'apparence normale jusqu'au stade 22, puis manifestation de la microcéphalie, suivie d'œdème et de nécroses. Étude caryologique au stade 28.

Dans vingt-quatre mitoses analysables, des fragments chromosomiques sont identifiés, le nombre de chromosomes étant de 22 et 23 (*fig.* 1 et 5).

Animal 10/S I-10. — Irradiation de l'œuf à 30 mn après la ponte (métaphase de deuxième cinèse de maturation), pendant 1 mn. Développement d'apparence normale jusqu'au stade 22, puis manifestation de microcéphalie avec œdème. Étude caryologique au stade 34.

Les neuf mitoses analysables, présentent la même aberration : 23 chromosomes et un fragment important possédant un centromètre subterminal (*fig.* 2 et 8).

Animal 10/S III-6. — Irradiation de l'œuf à 6 h (première cinèse de segmentation) pendant 1 mn. Développement d'apparence normale jusqu'au stade 22, puis la microcéphalie se révèle, suivie d'œdème et de nécroses. Étude caryologique au stade 28.

Les neuf mitoses analysables, présentent 23 chromosomes; dans les meilleurs cas, un chromosome aberrant, dicentrique, a pu être identifié (*fig.* 3 et 6). Il s'agit d'une translocation aboutissant à la soudure de deux fragments chromosomiques, possédant chacun un centromère.

Animal 6/S III-4. — Irradiation de l'œuf à 2 h 30 mn (migration des pronuclei) pendant 2 mn. Développement apparemment normal jusqu'au stade 30. Ultérieurement, les seules anomalies visibles se manifestent par une atrophie branchiale, puis de l'œdème et des nécroses. Étude caryologique au stade 34 (éclosion).

Les seize mitoses analysables comptent 23 chromosomes; 11 d'entre elle sont révélé la présence d'un chromosome dicentrique (*fig.* 4 et 7).

Explication de la planche.

Plaques prométaphasiques (*fig.* 1, 2, 3, 4) à chromosomes aberrants (flèches) et types d'aberrations chromosomiques (*fig.* 5, 6, 7, 8).

Grossissements : 20 μ (*fig.* 1 à 4); 10 μ (*fig.* 5 à 8).


1
2
3
4
20μ
5
6
10μ
7
8

On peut s'interroger sur les mécanismes mis en cause dans les faits décrits, en ce qui concerne les chromosomes. A quel moment de l'ontogenèse les remaniements chromosomiques se manifestent-ils? Quel est l'avenir des noyaux aberrants? Par ailleurs, quel est le rôle éventuel du cytoplasme irradié?

Conclusions. — Lorsque l'œuf fécondé de Pleurodèle, qui représente un système germinatif unicellulaire, est soumis aux rayonnements γ, des perturbations sont induites. Celles-ci s'expriment dans les cas étudiés, par de sévères hypomorphoses associées à des aberrations chromosomiques atteignant un pourcentage élevé. Les plus importantes (cassures, remaniements), sont mises en évidence par la technique utilisée. L'œuf de Pleurodèle permet de détecter l'action tératogène du rayonnement γ.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) L. Gallien et M. Labrousse, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 371.

(2) Les Ingénieurs-Chimistes du Laboratoire de Synthèse atomique d'Ivry nous ont permis les réalisations techniques de l'irradiation, et ont défini ses caractères.

(3) M. Labrousse, *Bull. Soc. Zool. France*, 84, 1959, p. 493-498.

(4) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. France et Belgique*, 91, 1957, p. 97-114.

(5) H. G. Callan et L. Lloyd, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B, 243, 1960, p. 135-219.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences de Paris.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Modifications des activités électriques corticales lors de tassements de la masse hémisphérique consécutifs à une évacuation du liquide intraventriculaire.* Note (*) de MM. **Jean Massion**, **Pierre Angaut** et Mme **Denise Albe-Fessard**, présentée par M. Alfred Fessard.

Lors de Notes précédentes [(1), (2), (3)], nous avons décrit un accroissement important, après ablation du cervelet, des activités évoquées et spontanées du cortex sensori-moteur et de différentes aires voisines (aire marginale antérieure, partie antérieure de l'aire suprasylvienne), soit sur le chat anesthésié au chloralose, soit sur l'animal éveillé.

Au cours de ces expériences, nous avions observé qu'après la succion du cervelet apparaissait un certain affaissement des hémisphères cérébraux, lié à l'évacuation du liquide céphalo-rachidien (LCR) intraventriculaire que provoque la succion elle-même. Nous nous sommes demandé alors si l'affaissement du cortex cérébral pouvait à lui seul modifier l'amplitude des réponses corticales. Une nouvelle série d'expériences portant sur 19 chats anesthésiés au chloralose ou éveillés, fut effectuée, la préparation dans le second cas étant faite sous éther. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : animaux curarisés au flaxédil et placés sous respiration artificielle, stimulation électrique de l'extrémité des membres par aiguilles piquées sous la peau (chocs de 10 V, 0,1 ms), dérivation monopolaire des activités corticales spontanées ou évoquées au moyen d'électrodes de coton imbibées de Ringer (cortex mis à nu) ou d'électrodes d'argent implantées.

Dans un premier temps, le tassement des hémisphères a été provoqué par une ponction de LCR effectuée au niveau de la zone atlanto-occipitale. Il en a résulté un important accroissement des activités spontanées et évoqués

EXPLICATIONS DES FIGURES.

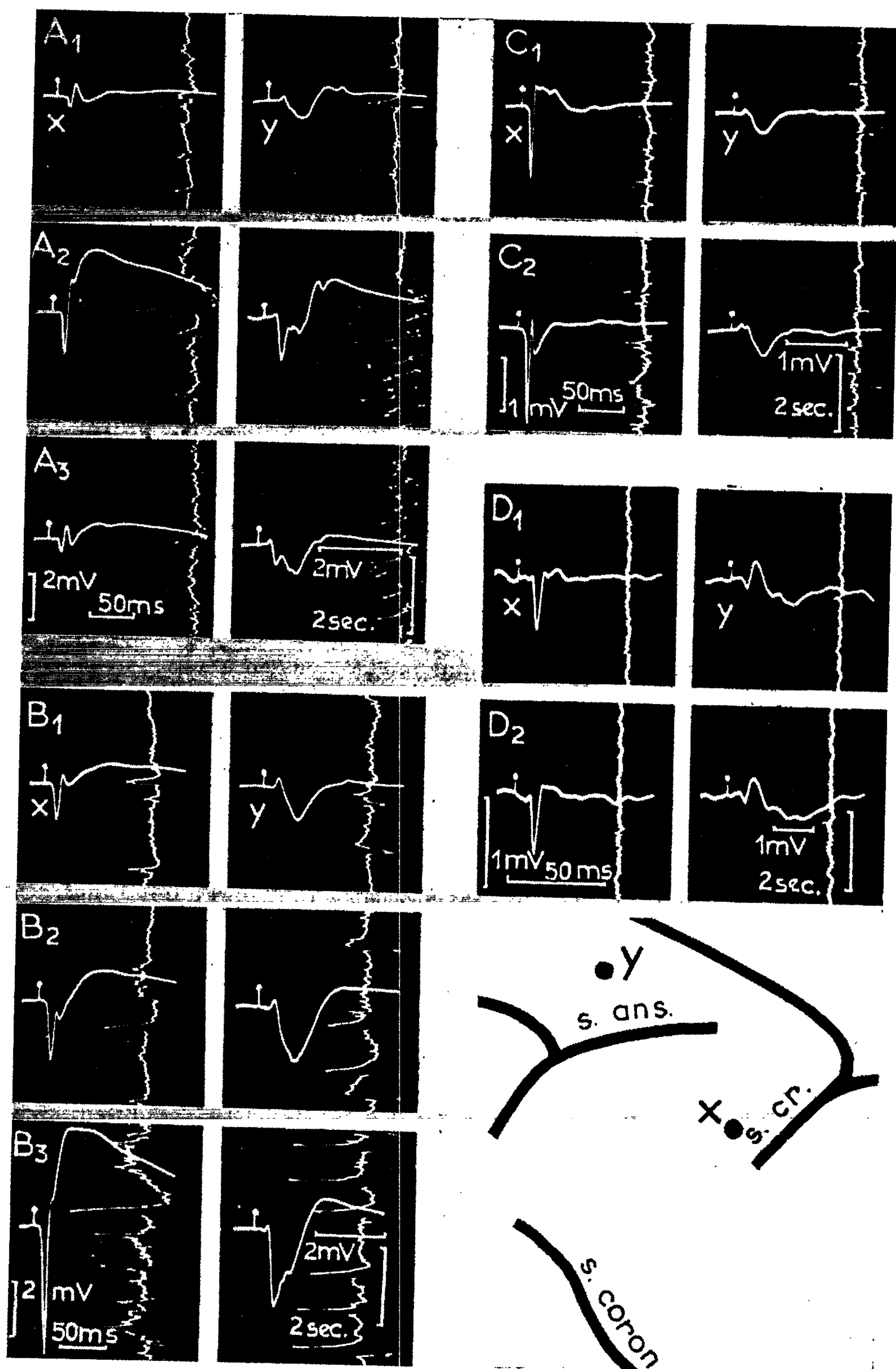
Effet de la ponction du LCR et de l'ablation du cervelet sur les activités spontanées (tracés verticaux, vitesse lente de déroulement) et évoquées (tracés horizontaux, vitesse de balayage rapide) de deux points corticaux (*voir* schéma en bas à droite) situés respectivement au niveau de l'aire sensori-motrice (X) et de l'aire marginale antérieure (Y); s. ans., sillon ansiforme; s. cr., sillon cruciforme; s. coron., sillon coronaire.

A. Dérivation corticographique sur l'animal intact (A 1), puis après tassement cortical réalisé par ponction occipitale du LCR (A 2), enfin après retour des hémisphères au niveau d'origine (A 3). Chat anesthésié au chloralose.

B. Dérivation dans les mêmes conditions qu'en A, sur l'animal intact (B 1), après tassement cortical par ponction (B 2), et après ablation du cervelet (B 3).

C. Dérivation par électrodes d'argent scellées dans l'os, chat anesthésié au chloralose : animal intact (C 1), après ablation du cervelet (C 2).

D. Dérivation avec la même technique, chat non anesthésié, intact (D 1), après ablation du cervelet (D 2).


A1
x
y
A2
A3
2mV
50ms
2mV
2sec.
B1
x
y
B2
B3
2 mV
50ms
2mV
2sec.
C1
x
y
C2
1 mV
50ms
1mV
2 sec.
D1
x
y
D2
1mV
50 ms
1mV
2sec.
y
s. ans.
x
s. cr.
s. coron

notamment de celles du cortex sensori-moteur et de la zone marginale antérieure (*fig.* A 2, X et Y). Afin de voir si ces accroissements étaient réversibles, nous avons cherché à supprimer le tassement de la masse hémisphérique. Ce résultat est obtenu, soit par l'obstruction de l'orifice occipital, ce qui permet au LCR sécrété de garnir les ventricules, soit en emplissant ces mêmes ventricules d'air par injection. Dans ces conditions, les activités corticales décroissent et retrouvent rapidement une amplitude voisine de celle qu'elles avaient avant la ponction (*fig.* A 3).

La question qui se posait alors était de savoir si l'accroissement observé après ponction du LCR peut être confondu avec celui qui suit l'ablation du cervelet, ou si au contraire la cérébellectomie conserve un effet après une ponction préliminaire du LCR. Nous avons donc, dans un second type d'expériences, après ponction non compensée du LCR (*fig.* B 2), pratiqué l'ablation du cervelet (*fig.* B 3). Il se produit alors un nouvel accroissement, plus important que le précédent, des activités spontanées et évoquées corticales. Nous avons pu après cette ablation obtenir un complet retour des hémisphères à leur niveau d'origine en obturant l'orifice occipital. Dans ces conditions, les potentiels corticaux conservent la grande amplitude observée après cérébellectomie.

Dès lors il semblait que l'ablation du cervelet dût avoir un effet propre (indépendant des effets de tassements) dans les modifications d'amplitude des activités corticales. Toutefois, pour mieux nous en assurer, nous avons effectué des dérivations corticales dans des conditions où nous évitions dès les premières manœuvres l'évacuation du liquide intraventriculaire, et par suite le tassement de la masse cérébrale. Ce résultat fut obtenu en scellant dans l'os les électrodes de dérivation, car dans ce cas la boîte crânienne reste étanche, ce qui empêche l'écoulement du liquide intraventriculaire. L'ablation du cervelet n'entraîne alors que de très faibles variations de l'amplitude des activités corticales, tant sur l'animal anesthésié au chloralose (*fig.* C) que sur la préparation éther-curare (*fig.* D).

La part prise par l'affaissement des hémisphères dans l'accroissement des activités électriques semble donc prépondérante. Dans l'état actuel de nos recherches, nous n'avons pas d'explication précise du mode d'action du tassement cérébral. Toutefois, les modifications de l'activité électrique corticale pourraient être secondaires à des troubles vasculaires locaux; en effet, parallèlement au tassement des hémisphères, il se produit toujours un appauvrissement marqué du réseau veineux sous-pial.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) J. Massion, G. Lelord et P. Angaut, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3068.
(2) P. Angaut, J. Massion et G. Lelord, *J. Physiol.*, Paris, 54, 1962, p. 274.
(3) J. Massion, P. Angaut et D. Albe-Fessard, *J. Physiol.*, Paris, 54, 1962, p. 377.

(*Laboratoire de Physiologie des Centres nerveux, 4, avenue Gordon-Bennett, Paris, 16e.*)

BIOLOGIE. — *Valeur annuelle et rhytme saisonnier, sous différentes latitudes, de la croissance chez* Monodonta lineata *(da Costa) (Mollusque prosobranche). Longévité probable de cette espèce.* Note (*) de M. **Jean-M. Gaillard**, présentée par M. Louis Fage.

Des observations sur la vitesse de croissance de la coquille de *Monodonta lineata* (da Costa) (Mollusque prosobranche) ont été faites durant une année à Roscoff (côte nord de Bretagne) et à Socoa (côte basque). La technique a consisté à marquer le bord de l'ouverture de la coquille sur des lots d'animaux qui étaient ensuite remis en place pour être récoltés, cette fois définitivement, quelques semaines plus tard; d'autres lots étant alors marqués pour une période suivante, et ainsi de suite.

Afin d'étudier indépendamment la croissance des exemplaires des différents âges, des classes de taille ont été établies d'après le diamètre de la coquille. La croissance a été évaluée non d'après l'augmentation de l'une des dimensions, longueur ou diamètre, mais d'après l'accroissement précis du bord de la coquille en coquille néoformée depuis le marquage; la mesure étant effectuée le long de la ligne équatoriale du dernier tour. La moyenne des mesures individuelles de croissance a été faite pour chaque classe de taille.

1. *Croissance annuelle totale.* — La croissance globale en une année a pu être établie pour six classes de taille à Roscoff (14, 15, 16, 17, 18 et 19 mm de diamètre) et pour deux classes à Socoa (15 et 16 mm de diamètre). Les résultats obtenus montrent un étagement de la valeur de la croissance annuelle totale inversement proportionnel à la taille des spécimens. Ainsi à Roscoff les exemplaires de 14 mm de diamètre ont un accroissement annuel moyen de 23,4 mm tandis que ceux de 19 mm ne s'accroissent que de 6,4 mm, soit à peine plus du quart. Les individus appartenant aux classes de tailles intermédiaires de 15, 16, 17 et 18 mm s'accroissent selon des valeurs échelonnées entre celles notées ci-dessus : soit dans le même ordre : 18,9, 14,3, 10,9 et 9,4 mm. Les données concernant les classes de taille pour lesquelles la croissance annuelle n'a pu être calculée avec précision permettent cependant d'évaluer celle-ci. Pour les catégories plus petites que 14 mm cette croissance annuelle ne doit pas être inférieure à 30 mm par an. Par contre, pour les classes supérieures à 19 mm, la croissance devient inférieure à 5 mm. A Socoa les individus de 15 mm de diamètre ont grandi de 20,5 mm; ceux de 16 mm ont grandi de 17 mm. Ces deux valeurs se montrent supérieures à celles observées à Roscoff sur les échantillons appartenant aux classes de taille correspondantes, ce qui peut être rapporté au climat plus méridional.

2. *Longévité.* — Les données sur la croissance annuelle moyenne des différentes classes de taille de *Monodonta lineata* à Roscoff permettent d'estimer que les échantillons ayant de 6 à 9 mm de diamètre doivent être dans leur première année, que le passage de 8 à 13 mm s'effectue au cours de la deuxième année et qu'on peut successivement estimer l'âge de ceux de 13 à 15 mm à trois ans, de 17 mm à quatre ans, de 18 mm à cinq ans, de 19 mm à six ans, de 20 mm à sept ans; les individus de 24 mm auraient une dizaine d'années. Cet âge ne serait d'ailleurs pas un maximum car les échantillons de cette taille ont une croissance si ralentie qu'il est impossible d'évaluer les années au-delà.

3. *Rythme saisonnier de la croissance.* — On peut distinguer une période estivale de forte croissance, un extrême ralentissement hivernal, un démarrage printanier bientôt suivi, au début du mois de juin, d'une chute momentanée à laquelle succède à la fin du printemps la période de forte croissance de l'été. La durée des périodes de forte et de faible croissance est très comparable dans les deux régions considérées, mais les dates du début et de la fin de ces différentes périodes sont toutes à Socoa décalées de plusieurs semaines vers le début de l'année par rapport à ce qu'elles sont à Roscoff. La précocité du démarrage printanier au pays basque s'explique aisément par le caractère plus méridional des conditions climatiques, mais il n'en est pas de même pour la date de ralentissement qui est elle aussi précoce. Ainsi le climat plus chaud du pays basque semblerait provoquer, dans le cas de *Monodonta lineata*, non pas l'étalement de la période de croissance de la coquille auquel on pouvait s'attendre mais plutôt un déplacement de cette période qui, commençant plus tôt se termine aussi plus tôt, à une saison où les conditions semblent encore favorables.

4. *Rythme de croissance et cycle sexuel.* — Il a été noté plus haut, et ce pour les deux domaines géographiques étudiés, qu'après une reprise très sensible de la croissance au printemps, une chute assez remarquable se produit quelques semaines plus tard, chute très vite suivie d'une brutale augmentation de la vitesse de croissance. Trois causes possibles ont été examinées pour expliquer ce ralentissement momentané : la climatologie, l'alimentation et la sexualité. Les deux premiers éléments n'ont montré dans leur évolution aucune concordance particulière avec le changement de rythme de la croissance de la coquille. Par contre, il semble exister un lien entre le cycle sexuel et le rythme de la croissance printanière. En effet, au début du mois de mai à Socoa et à la fin du même mois à Roscoff, la totalité des individus femelles est chargée d'œufs; les exemplaires repris à la même époque témoignent par rapport à ceux de la période précédente d'une notable accélération de la vitesse de croissance. Un mois plus tard, si les deux tiers des femelles se présentent toujours chargées d'œufs, le dernier tiers est formé d'animaux ayant effectué la plus grande partie de leur ponte et chez lesquels on n'observe qu'un nombre réduit d'œufs,

certains n'en présentant même plus aucun. On constate au même moment une baisse importante de la vitesse de croissance. Ainsi il semble que la période de fin de la maturation des œufs et de début de la ponte doive être retenue au moins comme la principale des causes de ce ralentissement momentané de la vitesse de croissance.

(*) Séance du 10 juin 1963.

BIOLOGIE. — *Influence comparée de l'inanition et de la décérébration sur la taille et le poids des ailes de* Bombyx mori. Note (*) de MM. **Jean-Jacques Bounhiol** et **Lucien Lavenseau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le rôle stimulateur des greffons de cérébroïdes sur le développement des ailes des Grillons a été démontré par Sellier (1947-1956) (1).

Le microptérisme par défaut de croissance de l'ébauche alaire, durant tout ou partie de la vie larvaire, n'existe pas chez *Bombyx mori* à l'état naturel, contrairement à ce qui se passe chez d'autres espèces de Lépidoptères. L'un de nous ayant souvent obtenu ce microptérisme après diverses interventions chez les chenilles, nous avons cherché à le réaliser systématiquement pour essayer de connaître son déterminisme.

1° Nous avons fait subir à des chenilles une inanition complète sitôt franchie la période d'alimentation indispensable pour qu'elles puissent former une nymphe puis un papillon.

Les petits papillons obtenus présentent une diminution des ailes (de la taille comme du poids), diminution globale non localisée et sensiblement proportionnelle à celle du corps.

Les étuis alaires (ptérothèques) atteignent les mêmes repères tégumentaires. La croissance de l'ébauche est seulement ralentie car ptérothèque et aile finale sont beaucoup plus grandes que les bourgeons lors de la mise à jeun.

Cependant la carence alimentaire ne frappe pas tous les organes de la même façon et ne frappe pas l'aile, en particulier, de la même façon dans les deux sexes.

Normalement, bien que moins lourd et plus petit que la femelle, le mâle dispose de plus de surface alaire que celle-ci, relativement à son poids.

A titre d'exemple, résultat de l'expérience J, n° 3 (160 cas) :

Sujets.	Poids corporel (PC).		Envergure (En).		$\frac{En}{PC}$.	
Sexes	♂	♀	♂	♀	♂	♀
Témoins	184,2	304	34,2	34,6	0,185	0,113
Jeûneurs	91	167,5	29,5	28	0,32	0,16

On voit que dans les deux sexes, l'envergure diminue moins que ne le fait le poids du corps; mais l'augmentation du rapport est particulièrement accentuée chez les mâles.

Cette influence différente sur les deux sexes pourrait biologiquement se justifier ainsi : chez la femelle, le peu de matériaux nutritifs disponibles serait mobilisé en faveur de la vitellogenèse. Chez le mâle, les matériaux nutritifs ne semblent pas affectés en priorité à la production des gamètes, normalement très nombreux, et restent à la disposition des bourgeons

alaires, favorisant ainsi la reproduction mais dans une autre fonction importante du mâle : le déplacement hors de la recherche de la femelle. D'ailleurs, ces mâles, même petits, ont un comportement sexuel normal.

2° La décérébration au début du filage (vers dans un cocon translucide) permet d'obtenir des imagos : ces imagos sont microptères par le poids et par l'envergure, mais sans atrophie localisée déformante des ailes. Le poids corporel des femelles obtenues est plus petit que celui des femelles témoins. Le poids corporel des mâles obtenus est plus grand que celui des mâles témoins. Or, dans les deux cas, aucune différence d'alimentation n'est en cause puisque les chenilles, avant d'être opérées, avaient prolongé à leur gré la période d'alimentation facultative. Le métabolisme serait donc influencé différemment par la décérébration chez le mâle et la femelle.

En ce qui concerne les ailes, l'envergure perd beaucoup plus chez la femelle que chez le mâle : cette diminution paraît être due à une expansion incomplète à l'émergence, phénomène dans lequel le cerveau intervient [2]; mais le fait que le poids des ailes lui aussi diminue (toujours plus chez la femelle que chez le mâle) montre que le développement des bourgeons serait entravé en l'absence du cerveau.

A titre d'exemple, quelques données moyennes de l'expérience D_2 (42 opérations ayant donné 25 imagos) :

Nistari (62-37)....	Poids Corps (mg).		Envergure (mm).		Poids Ailes AV (mg).		Poids Ailes AR (mg).		Rapport $\frac{En}{PC}$.	
Sexe............	♂	♀	♂	♀	♂	♀	♂	♀	♂	♀
Tém. norm. (44)...	209,5	399,2	33,9	35,0	3,5	3,6	2,3	2,5	0,162	0,088
Tém. chir. (35)...	229,8	371,0	28,5	31,9	3,5	3,7	2,3	2,2	0,124	0,086
Décérébrés (42)...	233,7	314,8	14,8	13,5	2,7	2,6	1,7	1,6	0,064	0,048

Les « témoins chirurgicaux » (opérations simulées) ont des poids alaires normaux mais des envergures légèrement diminuées, probablement par défaut d'expansion (section de muscles, séquelles cicatricielles, etc., troubles circulatoires).

Des greffes de cerveau effectuées sur des chenilles ou sur des nymphes décérébrées suggèrent que le cerveau produit un facteur trophique, ptérotrope, pouvant agir par voie humorale : en effet, un seul cerveau dans les conditions de la greffe n'en fournit pas suffisamment, mais en multipliant les greffons et en les plaçant près des ébauches chez le ver, ou dans la ptérothèque chez la nymphe, on peut obtenir des ailes d'imagos se rapprochant par leurs dimensions des ailes des individus entiers.

Ainsi le facteur se propagerait par voie humorale, mais à petite distance seulement, peut-être par les extrémités sectionnées des nerfs normalement vecteurs de ces sécrétions et aurait une action trophique sur les tissus de l'ébauche, voire, à la fin, une action stimulatrice sur l'expansion.

En résumé : Nos résultats confirment et généralisent ceux de Sellier. En revanche, nous n'interprétons pas comme son auteur les expériences de Kobayashi (1956) (décérébrations suivies de greffes chez des chrysalides de *Bombyx mori*) que nous discuterons ultérieurement.

Nos recherches permettent de comparer des microptérismes d'origine différente : par manque de matériaux nutritifs et par suppression d'un facteur cérébral d'utilisation des matériaux acquis normalement.

L'existence d'une déficience fonctionnelle du cerveau chez les jeûneurs est en cours de vérification.

Les deux sexes réagiraient différemment au même traitement.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) R. SELLIER, *Thèse*, Paris, 1955 et *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 18, p. 1956.

(2) J.-J. BOUNHIOL et R. MOREAU, (sous presse) et renseignements inédits.

(3) M. KOBAYASHI, *J. seric. Sc. Japan*, 25, 1956, p. 341.

(Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Bordeaux.)

BIOLOGIE. — *Description de la glande androgène chez deux Crustacés Péracarides* : Paramysis nouveli *Labat* (*Mysidacé*) *et* Eocuma dollfusi *Calman* (*Cumacé*). Note (*) de M. **Jean-Jacques Meusy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

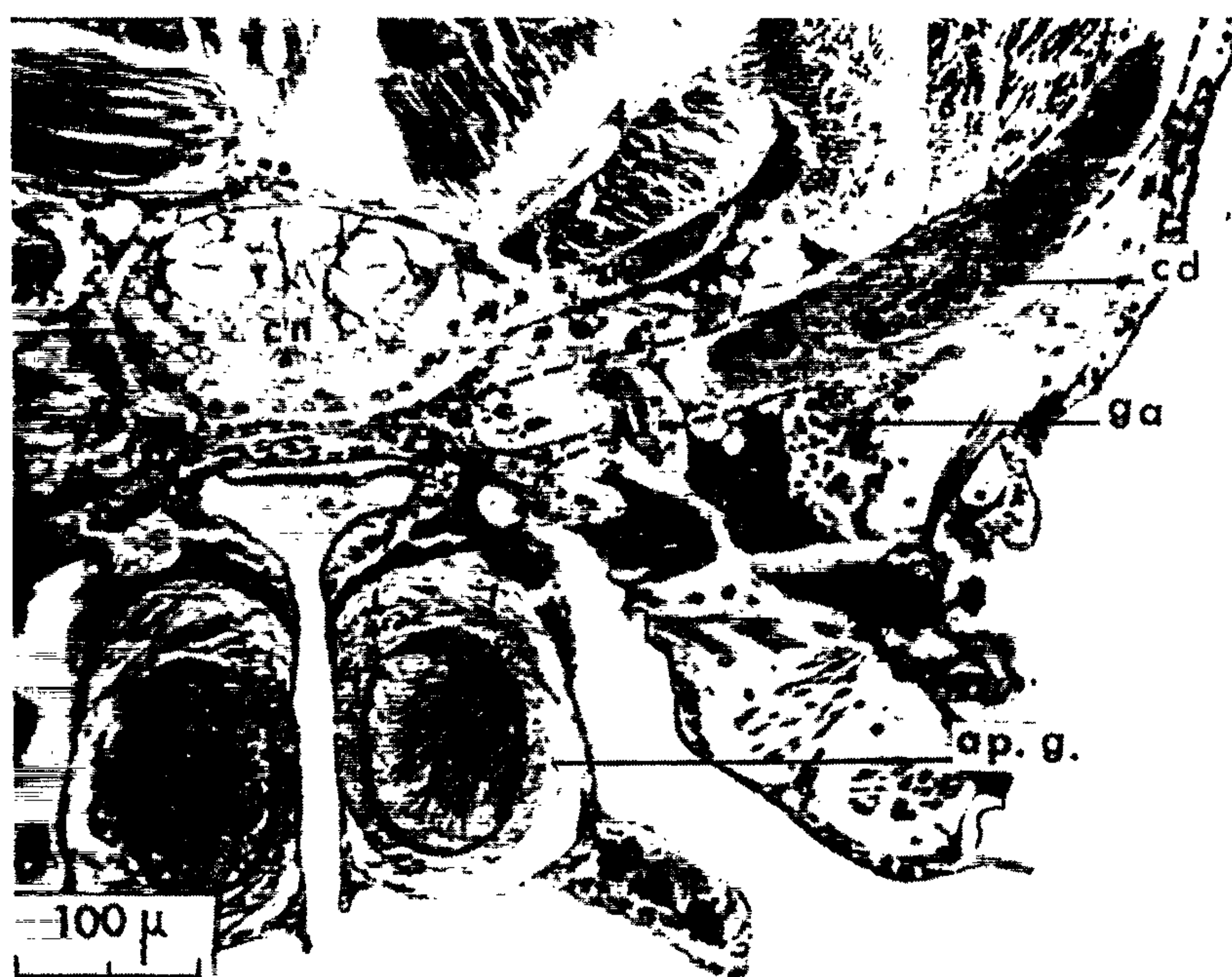
Chez *Paramysis nouveli* Labat (Mysidacé), la glande androgène est un massif pyramidal accolé à l'extrémité subterminale du canal déférent. La glande androgène d'*Eocuma dollfusi* Calman (Cumacé) forme une bande continue qui suit le trajet du canal déférent, depuis le coude qui amorce son orientation terminale dorso-ventrale jusqu'à une région proche de son extrémité.

Charniaux-Cotton (1) a découvert en 1954, chez *Orchestia gammarella* Pallas (Crustacé Amphipode), une formation endocrine responsable de la différenciation des caractères sexuels primaires et secondaires mâles, la « *glande androgène* », dont l'aspect est celui d'un massif cellulaire pyramidal accolé à l'extrémité subterminale du canal déférent. Depuis, des structures équivalentes ont été mises en évidence dans plusieurs autres ordres de Péracarides. Chez *Apseudes latreilli* Milne-Edwards (Tanaïdacé) (2), la glande androgène est constituée par de petits amas cellulaires situés tout le long de la gonade, de l'utricule testiculaire à l'extrémité du canal déférent. Chez les Isopodes [(2), (3)], la glande androgène présente une grande diversité de forme et de localisation. On la trouve, selon les familles et selon les espèces, à des niveaux très différents de l'appareil génital mâle; souvent même elle est formée de plusieurs éléments séparés, plus ou moins distants les uns des autres. Il nous a paru intéressant d'étudier un représentant de chacun des deux ordres de Péracarides encore inexplorés de ce point de vue : *Paramysis nouveli* Labat (Mysidacé) et *Eocuma dollfusi* Calman (Cumacé) (4).

La glande androgène de *Paramysis nouveli* est située entre les muscles du coxopodite du dernier péréiopode. Elle présente grossièrement la forme d'une pyramide dont la base est accolée à la surface externe du canal déférent, dans sa région subterminale, et dont le sommet est dirigé vers la tête de l'animal et vers le bas (*fig.* 1 et 2). Elle est constituée de cordons cellulaires contournés, étroitement associés les uns aux autres. Ses dimensions, chez un mâle de taille moyenne, sont environ de 185 μ de base sur 80 μ de haut. Elle n'a aucune communication anatomique avec le canal déférent. Les limites cellulaires sont assez visibles. Les noyaux, sensiblement sphériques, ont un diamètre de 5,5 à 6,5 μ. Le cytoplasme est plus ou moins vacuolaire. Dans la région apicale, on remarque souvent des cellules en dégénérescence dont les noyaux sont pycnotiques.

La glande androgène d'*Eocuma dollfusi* est située dans le dernier segment thoracique. On sait que chaque canal déférent, dont la direction est

d'abord antéro-postérieure, se coude à angle droit au niveau du dernier segment thoracique et se dirige, presque verticalement, vers la région ventrale pour aboutir à l'apophyse génitale. La glande androgène est une bande continue qui suit le trajet du canal déférent depuis le coude qui marque son changement de direction jusqu'à une région proche de son



ap. g., apophyse génitale (pénis); cd, canal déférent; cn, chaîne nerveuse; ga, glande androgène; td, tube digestif.

Fig. 1. — Coupe transversale de *Paramysis nouveli* (Mysidacé) au niveau du dernier péréiopode. En pointillé : le trajet du canal déférent.



Fig. 2. — Coupe transversale de *Paramysis nouveli* (Mysidacé). Région de la glande androgène.

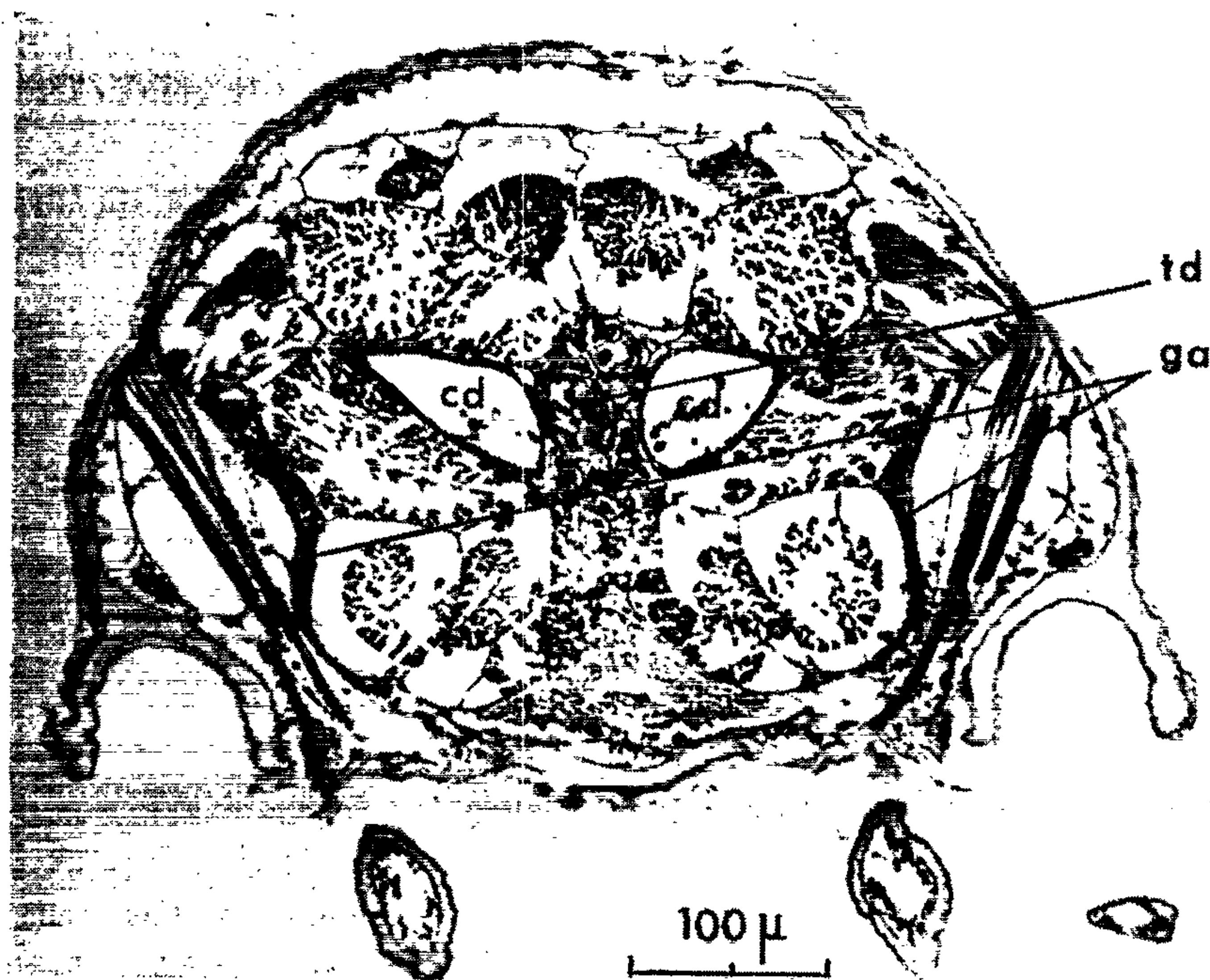


Fig. 3. — Coupe transversale d'*Eocuma dollfusi* (Cumacé) au niveau du dernier segment thoracique. Les canaux déférents et les apophyses génitales, situés un peu plus postérieurement, ne sont pas visibles.



Fig. 4. — Coupe transversale d'*Eocuma dollfusi* (Cumacé). Région de la glande androgène. Le canal déférent, situé un peu plus postérieurement, n'est pas visible.

extrémité (*fig.* 3 et 4). Sa longueur, chez un mâle de taille moyenne, est d'environ 165 μ, sa largeur de 70 μ et son épaisseur de 13 μ. Elle est orientée vers la tête de l'animal et vers l'extérieur; ses relations avec le canal déférent sont plus ou moins étroites, sans qu'il y ait jamais communication anatomique. Sa structure est semblable à celle de la glande androgène de *Paramysis nouveli*. Les noyaux, ovales, mesurent environ 3,5 sur 5,5 μ.

La glande androgène de *Paramysis nouveli* (Mysidacé) est donc très comparable à celle d'*Orchestia gammarella* (Amphipode). Celle d'*Eocuma dollfusi* (Cumacé) diffère par sa forme et par le fait qu'elle longe une portion proportionnellement plus grande du canal déférent. A la différence de certains Isopodes [(2), (3)], *Paramysis nouveli* et *Eocuma dollfusi* ne paraissent pas posséder d'autre élément de glande androgène.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) H. CHARNIAUX-COTTON, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 19, 1957, p. 411-560.

(2) J. J. LEGRAND et P. JUCHAULT, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1360-1362.

(3) J. J. LEGRAND et P. JUCHAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 764.

(4) Les exemplaires de *Paramysis nouveli* utilisés proviennent de l'Aber de Roscoff. Ceux d'*Eocuma dollfusi* ont été récoltés à l'île de Siec, près de Roscoff.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S., Groupe de Mme Charniaux-Cotton, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise et Station Biologique de Roscoff, Finistère.*)

BIOLOGIE. — *La culture organotypique d'ovaire de* Periplaneta americana *Linné*. Note de Mme **Jacqueline Duveau-Hagège**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des ovarioles de larves et d'adultes de *Periplaneta americana* ont été cultivés *in vitro* pendant 7 jours. En culture organotypique on obtient une excellente survie. Les plaquettes vitellines sont visibles précocement dans les oocytes au cours de la phase d'accroissement

Lender et Duveau-Hagège, 1962 et 1963 [(1), (2)] ont montré que les gonades larvaires de *Galleria mellonella* survivent et se différencient en culture organotypique. Avec la même technique, inspirée de celle mise au point par Wolff et Haffen, 1952 (3), j'ai cultivé pendant 7 jours des ovarioles de la Blatte américaine. Trois ou quatre ovarioles sont prélevés comme témoins au moment de l'explantation. Les témoins et les cultures ont été étudiés sur coupes histologiques après fixation au Bouin et coloration par l'hématoxyline de Groat ou traitement par l'acide periodique Schiff (A. P. S.) après action de la maltase.

Résultats. — L'ovaire de *Periplaneta americana* est de type panoïstique. En accord avec Bonhag, 1959 (4) on peut distinguer dans chaque ovariole les zones suivantes : le filament terminal (zone I), le germarium (zone II), la zone d'accroissement des oocytes (zone III), la zone d'organisation des follicules (zone IV) et la zone des oocytes chargés de vitellus (zone V). Cette dernière zone n'est visible que chez les femelles adultes.

En culture organotypique, sur 28 ovaires de larves, 18 ont survécu; sur 15 ovaires d'adultes, 12 ont survécu. Les échecs proviennent essentiellement de la difficulté qu'on rencontre à désinfecter les explants.

Les différentes zones de l'ovariole survivent correctement en culture, conservant leur forme et leur structure caractéristiques. Seule la zone V fait exception lorsqu'il s'agit d'explants prélevés sur des femelles adultes.

Dans les ovarioles cultivés, le filament terminal a toujours sa structure syncitiale typique. Au niveau du germarium les oogonies gardent leur aspect caractéristique avec la chromatine répartie en mottes au sein du noyau. On n'observe pas de mitoses goniales dans les cultures mais elles sont également rares chez les témoins. Les figures de prophases de première division de maturation des oocytes sont nettes, en particulier les divers aspects du stade diplotène. Le stade leptotène et celui de la chromatine en bouquet semblent être plus fragiles. On distingue aussi le tissu préfolliculaire.

Les oocytes de la zone III sont bien conservés. Leur cytoplasme est fortement basophile. La chromatine disparaît progressivement de la vésicule germinative où il ne reste que le réticulum nucléaire et un nucléole

volumineux qui commence à devenir hétérogène. Les noyaux des futures cellules folliculeuses se répartissent entre les ocoocytes.

Dans la zone IV les follicules sont organisés et alignés. Les oocytes présentent des changements de forme successifs en liaison avec leur accroissement. Ils sont d'abord cubiques, puis en forme de tonneau et enfin ellipsoïdaux. Au cours de l'accroissement de l'oocyte, le nucléole se vésiculise et bourgeonne. Dans la région terminale de la zone IV il y a réapparition de chromatine sous la forme de chromosomes en écouvillon dans le réticulum nucléolaire de la vésicule germinative. Ce fait est comparable à celui décrit par Bonhag dans l'ovaire normal. A la périphérie du cytoplasme des oocytes on peut observer une couronne de fines granulations colorées en rouge après réaction à acide periodique-Schiff (A. P. S.). Ces grains sont bien visibles et abondants dans les oocytes des gonades cultivées. Ils existent aussi chez les témoins où ils sont seulement moins évidents dans les plus grands oocytes. Ces granulations présentent, à la taille près, les mêmes caractères que les plaquettes vitellines, quant à leur situation dans l'oocyte et leur colorabilité après réaction à l'acide periodique Schiff. Il faut aussi noter une teinte diffuse, rose pâle, après réaction à l'A. P. S. dans les oocytes des gonades cultivées et des gonades témoins. Bonhag ne signale pas ces deux caractères des oocytes de la zone IV. Il ne parle que de corps précurseurs de vitellus dans le dernier oocyte de cette zone. En réalité, il semble que le vitellus commence à se déposer dans les oocytes en cours d'accroissement dès qu'ils sont de forme cubique.

Les cellules folliculeuses de la zone IV se divisent par mitose et peuvent former plusieurs couches cellulaires autour de l'oocyte. On peut trouver jusqu'à 12 mitoses dans un même follicule.

En culture, la zone V des gonades d'adulte présente des images de résorption du vitellus par les cellules folliculeuses. Cet aspect est comparable à celui décrit par Bonhag dans les derniers oocytes appartenant à des animaux placés dans de mauvaises conditions d'élevage.

Les gonades de *Periplaneta americana* survivent donc normalement en culture organotypique. Mais contrairement aux gonades de *Galleria mellonella* les oocytes ne subissent pas d'accroissement notable et la vitellogenèse ne progresse pas. Je recherche actuellement les facteurs qui contrôlent directement cette oogenèse.

(1) TH. LENDER et J. DUVEAU-HAGÈGE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2825.
(2) TH. LENDER et J. DUVEAU-HAGÈGE, *Develop. Biol.*, 6, 1963, p. 1-22.
(3) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *J. Exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-404.
(4) PH. F. BONHAG, *Univ. California Public Entomol.*, 16, 1959, p. 81-123.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.*)

PATHOLOGIE DES INSECTES. — *Caractères histopathologiques de la rickettsiose des* Gryllidæ (Orthoptera). Note (*) de M. **Roger Martoja**, présentée par M. Pierre Lépine.

Nous avons signalé (¹), chez les Grillons, une maladie infectieuse dont l'élément pathogène appartient au genre *Rickettsiella* (*R. grylli*, n. sp.). Alors qu'en microscopie électronique, nous possédons des données détaillées sur les rickettsioses d'Insectes, nos connaissances en microscopie optique sont fragmentaires et se réduisent à des observations histopathologiques sur le corps gras et l'hémolymphe, ainsi qu'à des indications sur la présence des germes dans quelques organes [(²), (³)].

Des nymphes et des imago de *Gryllus bimaculatus* et *G. capitatus*, contaminés à un moment indéterminé de leur cycle, ont été étudiés par les méthodes histologiques usuelles.

Dans les organes infectés, seul le cytoplasme des cellules est envahi par les rickettsies. Il présente alors des caractères inhabituels dus à la nature des germes : basophilie, teneur élevée en RNA, en α-aminoacides, en aminoacides phénoliques, en phospholipines, concentration appréciable en groupements SH. Par ailleurs, l'intensité des réactions nucléales peut être rapportée au DNA des éléments pathogènes. Certaines de ces propriétés ont été utilisées pour la localisation des rickettsies, ainsi le trichrome de Ramon y Cajal et les réactions nucléales ont été préférées aux méthodes classiques utilisées en pathologie.

On sait que, dans les cas de rickettsiose d'Insectes, le corps gras est atteint et dégradé en premier. Or, au terme de l'évolution de la maladie, le « tissu opalescent » qui occupe l'emplacement d'un corps gras hypertrophié dont le poids atteint 30 % de celui du corps, est en réalité un tissu nouveau formé aux dépens de nombreux organes dégénérés, dont le corps gras lui-même. Ce terme de « tissu opalescent » sera utilisé de préférence à celui de « corps gras malade ». Il est constitué de lobules dont les rickettsies occupent le plus grand volume. On y rencontre des noyaux provenant du corps gras et des œnocytes. Les lipides soudanophiles se présentent sous forme de globules de glycérides non saturés, comme les lipides du corps gras normal, mais plus espacés. Compte tenu du volume énorme du tissu opalescent, la teneur en graisses des animaux malades est considérable. Le glycogène y est rare; par contre, il existe souvent des composés protidiques fortement Hotchkiss-positifs et qui ne sont pas de nature rickettsienne. Ils sont diffus dans l'organe, ou parfois condensés sous forme de plages. Cette apparition de protides inhabituels semble aller de pair avec la présence des mêmes composés et de polysaccharides dans l'hémolymphe.

L'infection du corps gras commence par la périphérie des lobules. Seules des cellules entièrement remplies de rickettsies ont été observées. Leur noyau est souvent déformé. Les cellules à urates ne semblent pas atteintes. On ne trouve jamais de pseudo-cristaux.

Les aspects observés dans l'hémolymphe correspondent aux descriptions antérieures de la rickettsiose de *Melolontha* (2). Il faut ajouter qu'un grand nombre de cellules mobiles, vraisemblablement des hémocytes, chargées de rickettsies, forment des amas autour des organes sains et pourraient constituer un moyen de propagation de la maladie à travers l'organisme.

Les œnocytes sont atteints en grande majorité. L'infection commence par quelques « corps globulaires » qui s'accroissent jusqu'à emplir tout le cytoplasme, et l'éclatement de la cellule libère les germes dans le tissu opalescent.

Les testicules sont très sensibles à l'infection. Quelquefois les éléments pathogènes restent localisés entre les cystes, sans être mêlés aux cellules germinales dont l'évolution se déroule normalement. Les voies génitales et les glandes annexes sont alors fonctionnelles. Souvent, la dégradation est plus poussée et il ne reste que la paroi de la gonade, le canal déférent et des gonies disséminées parmi les rickettsies intratesticulaires. Dans les cas les plus graves, l'organe n'est plus délimité, des nids de gonies sont épars dans le tissu opalescent, et généralement aucune glande annexe ne s'est différenciée. En résumé, le testicule est toujours infecté et finit par dégénérer en tissu opalescent. Mais les glandes annexes, quand leur développement n'a pas été inhibé, sont indemnes.

Les épithélium à revêtement cuticulaire sont atteints à des degrés divers. L'hypoderme contient des corps globulaires; ceux-ci sont plus nombreux dans l'épithélium des trachées et de l'uretère. L'infection est fréquente dans la muqueuse du stomodeum et du proctodeum, et c'est au niveau de l'iléon que les cellules atteintes sont particulièrement nombreuses. Mais dans le mesenteron, c'est le tissu conjonctif sous-épithélial qui est envahi.

Les premiers signes d'atteinte des tubes de Malpighi sont représentés par de petits corps globulaires. Les germes envahissent ensuite la cellule entière et déforment son noyau. Finalement, un segment entier de tube ne constitue plus qu'un sac à rickettsies. Les lipides soudanophiles y apparaissent et la portion du tube s'intègre au tissu opalescent. Les glandes salivaires subissent une métaplasie adipeuse analogue.

Le système nerveux contient de petits corps globulaires disséminés entre les neurones, ou entre les fibres des nerfs. Aucune atteinte du cerveau n'a été observée. Parmi les glandes endocrines, le corpus cardiacum est atteint; l'infection est fréquente, mais reste discrète. Le système musculaire n'est envahi que plus tardivement, et seulement dans son tissu conjonctif interstitiel.

L'ovaire oppose une remarquable barrière à l'invasion des rickettsies qui n'y pénètrent que rarement. Pourtant son fonctionnement est perturbé. Les cellules folliculeuses ne forment plus un manchon régulier autour des oocytes; elles peuvent être aplaties, stratifiées ou manquer. Leur noyau présente des mitoses à tous les niveaux de l'ovariole. Lorsque leur cytoplasme est abondant, il est riche en RNA, comme chez l'imago sain. Mais il contient de volumineuses inclusions inhabituelles dont les caractères sont ceux de plaquettes vitallines (métachromasie γ, présence de glycoprotides, d'α-aminoacides, d'acides aminés phénoliques, de groupements SH). Les oocytes atteignent le début de la phase de vitellogenèse. Leur involution peut se faire par rétraction du cytoplasme, alors envahi par des cellules folliculeuses qui prolifèrent. Ils présentent à la fois des aberrations nucléaires et cytoplasmiques. Ainsi, au début de la phase de vitellogenèse, il en est qui sont pourvus de vésicules germinatives fortement Feulgen-positives ou qui présentent des mottes de DNA éparses dans le cytoplasme. Les plaquettes vitellines formées peuvent contenir, de même que le cytoplasme, des mucopolysaccharides acides (bleu alcian +) qu'on ne rencontre jamais chez l'animal sain. Ces oocytes subissent donc une dégénérescence muqueuse. On observe souvent à leur périphérie une large bande d'aspect homogène, qui est métachromatique, tanophile et colorable par le bleu alcian et qui prend fréquemment la place des cellules folliculeuses absentes. Pour des raisons d'ordre topographique et histochimique, il est peu probable qu'elle représente un début de sécrétion du chorion. Elle résulterait plutôt d'une lyse de certaines régions de l'oocyte et peut-être aussi des cellules folliculeuses. Enfin la paroi de la gonade émet souvent, vers l'intérieur, des cordons cellulaires qui entourent les ovarioles et forment des pseudo-kystes dont la paroi contient très rarement quelques cellules à rickettsies. Quant aux glandes annexes de la chambre périvulvaire, elles se dégradent selon un processus analogue à celui des tubes de Malpighi.

Des formations pigmentées (nodules et tumeurs) apparaissent chez les malades. Les nodules, nombreux dans le corps gras et dans le tissu opalescent, sont fortement mélanisés; ils contiennent des rickettsies et traduisent les réactions de défense de l'hôte. Les tumeurs, dépourvues de rickettsies, existent dans la paroi du stomodeum et du proctodeum. Elles sont constituées de cellules à noyaux polymorphes. A leur niveau, l'intima est très épaissie.

En conclusion, la plupart des organes de *Gryllus* sont directement ou indirectement atteints. Cette rickettsiose diffère des rickettsioses voisines par l'absence de pseudo-cristaux. La cause de cette absence réside, soit dans une différence de constitution chimique du corps gras du grillon, si ces cristaux dérivent d'inclusions protéiques de réserve [4], soit dans la nature même des rickettsies, s'ils proviennent des germes eux-mêmes [5]. Certains aspects cytopathologiques sont causés par la présence même des

germes dans la cellule (déformation des noyaux, caractères particuliers du cytoplasme envahi). On peut envisager que les rickettsies perturbent le métabolisme des cellules infectées, en provoquant une métaplasie adipeuse. A l'égard de la physiologie de l'organisme, la grande sensibilité du corps gras à l'infection provoque des troubles du métabolisme intermédiaire, d'où l'accumulation de composés protidiques Hotchkiss-positifs dans le tissu opalescent, l'utilisation et la rétention, dans les cellules folliculeuses, de précurseurs destinés à l'élaboration de vitellus, et aussi la vitellogenèse inachevée qui se termine par une dégénérescence muqueuse de l'oocyte. Enfin, on pourrait rapporter à des déficiences endocrines l'apparition secondaire de tumeurs (6) et de pseudo-kystes, ainsi que l'inhibition de développement de caractères sexuels (glandes annexes mâles). Peut-être faut-il également rechercher dans des modifications du milieu intérieur les aberrations nucléaires observées dans l'oocyte et dans les cellules folliculeuses.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) C. VAGO et R. MARTOJA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1045.
(2) C. VAGO, *Arch. Inst. Pasteur*, Tunis, 36, 1959, p. 585-593.
(3) N. DUMAS et B. HURPIN, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 931.
(4) A. HUGER, *J. Insect. Pathol.*, 1, 1959, p. 60-66.
(5) A. HUGER, *Natürwissenschaften*, 49, 1962, p. 358.
(6) J. E. HARKER, *J. Exp. Biol.*, 35, 1958, p. 251-259.

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.*)

BIOCHIMIE QUANTIQUE. — *Sur l'interaction de deux systèmes conjugués à travers une liaison hydrogène.* Note (*) de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

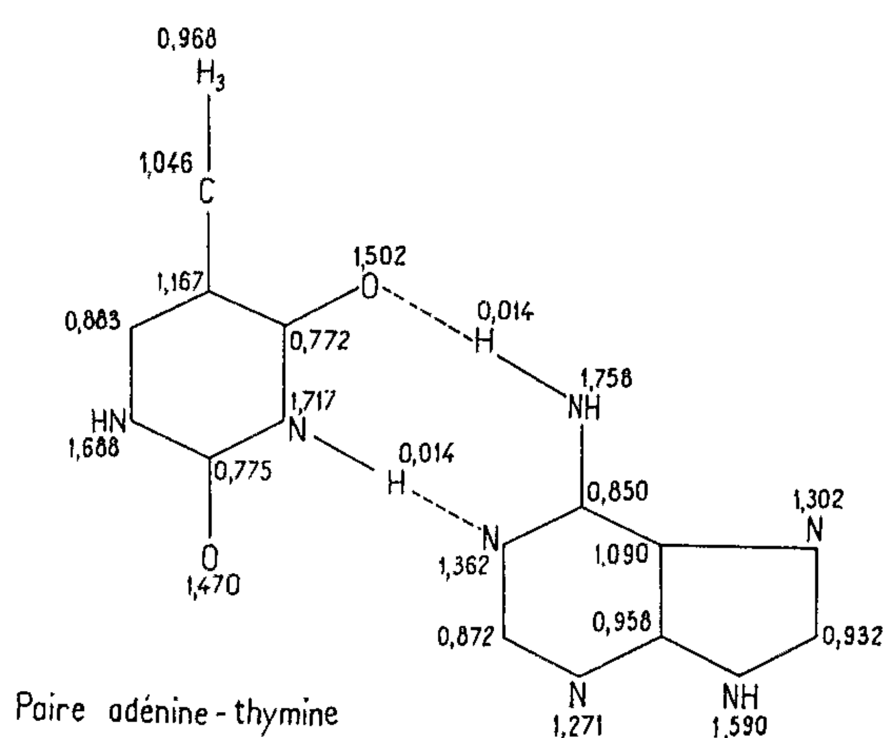
Lorsque deux molécules conjuguées sont reliées par des liaisons hydrogènes comme le sont, par exemple, les paires de bases complémentaires des acides nucléiques, les plans de liaisons σ de ces molécules sont amenés à coïncider et l'on peut concevoir que l'ensemble des électrons π des deux molécules forme un système conjugué unique. Dans l'approximation de Hückel de la méthode des orbitales moléculaires, ce modèle s'exprime en introduisant une valeur faible de l'intégrale de résonance β entre les atomes X et Y reliés par le pont hydrogène et en modifiant légèrement les valeurs des intégrales coulombiennes de X et de Y pour tenir compte de l'accroissement d'électronégativité de l'accepteur de proton et de la diminution d'électronégativité du donneur de proton (1). Ce procédé est équivalent à celui utilisé par Evans et Gergely (2) pour le calcul des bandes d'énergies dans les protéines. En réalité il est possible d'obtenir une image plus satisfaisante de la transmission de la conjugaison à travers une liaison hydrogène en considérant que l'orbitale $2p_z$ vide de l'hydrogène sert de relais dans cette transmission par son recouvrement latéral avec les orbitales parallèles des systèmes π situés de part et d'autre. De cette façon, les centres entre lesquels on considère un recouvrement non nul sont, en général, à moins de 2 Å de distance.

Cette représentation a été utilisée dans un calcul self-consistant des bandes d'énergie des protéines (3). Étant donné les difficultés pratiques d'utilisation de la méthode self-consistante pour des systèmes conjugués étendus nous avons cherché s'il était possible de transposer ce modèle dans l'approximation de Hückel avec un choix raisonnable de paramètres pour le nouveau centre H ainsi introduit.

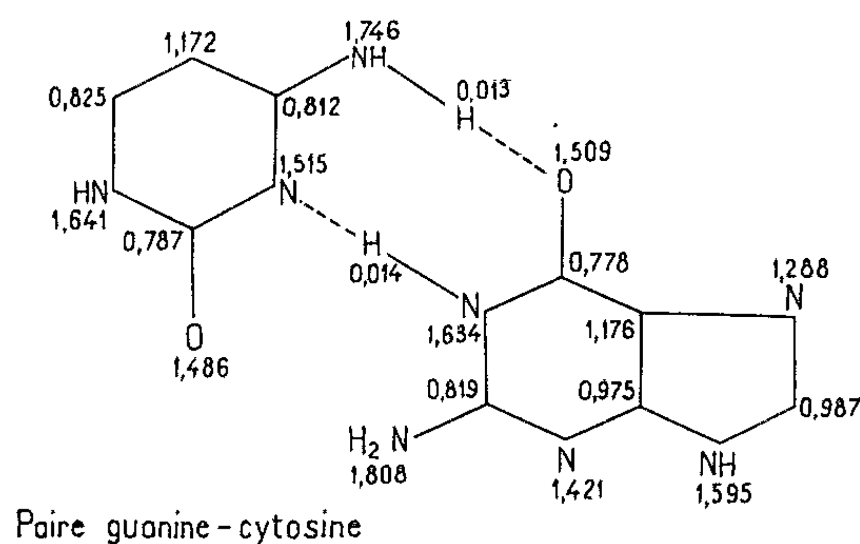
En ce qui concerne la valeur à attribuer aux intégrales de résonance β_{XH} et $\beta_{H\ldots Y}$, on peut prendre comme guide les valeurs des intégrales de recouvrement correspondantes. Ces intégrales dépendent de la charge effective Z appropriée à l'orbitale p_z de l'hydrogène. Or, dans le modèle considéré, cette orbitale est une orbitale vide correspondant à un cœur atomique qui porte son électron de valence : si cet électron de valence occupait une orbitale $1s$ pure, les règles de Slater donneraient $Z = 0{,}15$ pour l'orbitale p_z, ce qui, pour une liaison H entre peptides, correspond à $S_{NH} = 0{,}007$ et $S_{H\ldots O} = 0{,}005$ (4). Si, comme l'a suggéré Paoloni (5), l'état de valence de H dans la liaison hydrogène contient une contribution non négligeable des orbitales $2s$ et $2p$, la constante d'écran pour $2p_z$ décroît en conséquence et le Z croît (pour une contribution $1s$ nulle, on aurait $Z = 0{,}65$), augmen-

tant ainsi le recouvrement et justifiant une valeur de β de l'ordre de o,2 $\beta_{C=C}$.

Le choix de l'intégrale coulombienne $\alpha_H = \alpha_C + \delta\beta$ doit refléter le fait que le cœur atomique correspondant n'est pas un ion positif comme les cœurs habituels des systèmes conjugués, mais un cœur masqué par approximativement un électron de valence. Non seulement δ doit être négatif comme l'indiquent les électronégativités comparées de H et C, mais il doit être grand en valeur absolue afin de traduire la faible attraction de



Paire adénine - thymine



Paire guanine - cytosine

Distribution des charges électriques.

l'atome H pour un électron sur l'orbitale $2p_z$. Le calcul d'un bipeptide nous a servi à préciser la valeur numérique appropriée de δ_H. En effet, étant donné la faible valeur de l'intégrale de résonance reliant les peptides situés de part et d'autre du pont H, on voit immédiatement que les orbitales moléculaires de l'ensemble ne sont pas très différentes de celles des systèmes isolés, avec en plus l'apparition d'une orbitale antiliante dont l'énergie $\alpha + k\beta$ correspond à k très voisin de δ_H. Si $|\delta_H|$ était inférieur à la plus basse orbitale libre du peptide isolé (1,687) cette orbitale supplémentaire essentiellement centrée sur l'hydrogène serait la plus basse orbitale libre du système ce qui reviendrait à trouver que l'affinité élec-

tronique du système conjugué provient essentiellement de l'hydrogène du pont H. C'est pourquoi $\delta_H = -1,8$ a été adopté pour les calculs ultérieurs. A ce jeu de paramètres il faut ajouter la variation habituelle des intégrales de Coulomb du donneur et de l'accepteur de proton ([1]).

La comparaison des diagrammes de charges électriques obtenus dans cette nouvelle approximation (*fig.* 1) avec ceux obtenus précédemment à l'aide du modèle où le relais par l'hydrogène n'était pas explicité ([1]), montre que l'introduction explicite de ce centre a très peu modifié les indices des bases, de sorte que les conclusions tirées de ces diagrammes [([1]), ([6]), ([7])] subsistent intégralement. De même, la comparaison des valeurs des énergies dans les deux modèles (tableau I), montre qu'aucune des conclusions relatives aux pouvoirs donneur et accepteur des paires ainsi qu'à leur stabilisation par résonance n'est modifiée.

TABLEAU I.

Indices énergétiques (en β).

	Paire A-T.		Paire G-C.	
	Sans H.	Avec H.	Sans H.	Avec H.
phoo	+0,425	+0,453	0,308	0,318
pbol	−0,874	−0,874	−0,781	−0,776
R	6,105	6,169	6,328	6,396
Stabilisation par liaison H	0,161	0,225	0,210	0,278

Il convient de souligner la valeur raisonnablement faible de la stabilisation par résonance à travers H, résultat qui provient du choix d'une grande valeur négative de δ_H, laquelle, traduisant une faible attraction du centre H pour les électrons π constitue en quelque sorte un bouchon pour la transmission de la conjugaison. Il s'ensuit aussi que les deux systèmes A et B liés gardent une autonomie relative qui se traduit tant dans la position des orbitales que dans leurs expressions en fonction des orbitales atomiques : dans les orbitales de A... H... B dérivant de celles de A, les coefficients des atomes de B sont faibles et *vice versa*. En conséquence, les probabilités de transitions mettant en jeu deux orbitales i et j de systèmes différents seront toujours faibles puisque, dans l'expression du moment de transition $\sum_r c_{ri}\, c_{rj} \vec{\rho}_r$ les coefficients c_{ri} et c_{rj} ne sont jamais grands en même temps. Cette conclusion est valable *a fortiori* dans le modèle où le centre H n'est pas introduit et où l'autonomie relative des deux systèmes liés est assurée par la faible valeur de l'intégrale de résonance qui les relie. Ainsi, la première transition observée expérimentalement correspondra à la première transition des systèmes séparés légèrement perturbée, même si une transition entre systèmes différents se trouvait avoir une énergie plus faible ([8]).

Ce travail a bénéficié d'une subvention (61-FR-134) de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Comité Cancer et Leucémie).

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 343.

(2) M. G. EVANS et J. GERGELY, *Biochim. Biophys. Acta*, 3, 1949, p. 188.

(3) M. SUARD, *Biochim. Biophys. Acta*, 64, 1962, p. 400.

(4) Valeurs communiquées par M. Suard.

(5) L. PAOLONI, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1045.

(6) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Nature*, 189, 1961, p. 725.

(7) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Wiley's Interscience Division, New-York, 1963.

(8) Remarquons qu'on peut dire la même chose dans le cas de deux systèmes π superposés l'un au-dessus de l'autre et interagissant faiblement comme dans les dinucléotides. C'est probablement l'origine des faibles valeurs des intensités trouvées par Ladik et Hoffman [*Advances in Chemical Physics* (sous presse)] pour les transitions mettant en jeu deux nucléotides différents.

(*Institut de Biologie physico-chimique,*
13, *rue Pierre Curie, Paris.*)

HISTOCHIMIE. — *Présence d'une activité β-glucuronidasique très forte dans les tubes de Malpighi.* Note de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Robert Courrier.

Les tubes de Malpighi de représentants des Blattoptéroïdes (un genre), des Orthoptères (trois genres), des Coléoptères (trois genres), des Lépidoptères (dix genres), des Hyménoptères (un genre) et des Hémiptères (un genre) présentent des différences morphologiques énormes; ils ont cependant une caractéristique biochimique commune : ils sont riches en β-glucuronidase.

Nous savions que les tubes de Malpighi possèdent des activités phosphatasiques variées; la phosphatase alcaline [(1) à (8)], la phosphatase acide [(7) à (9)], l'adénosine-triphosphatase (9), la 5-nucléotidase (9) ont été histochimiquement localisées, ainsi que quelques autres enzymes : cytochromoxydase (9), succinodéshydrogénase [(9), (10)], tweenestérase [(7), (8)], acétylindoxylestérase (8) et acétylnaphtolestérase [(6) à (9)]. Les recherches biochimiques récentes ont, en outre, révélé au niveau des tubes de Malpighi deux autres types d'activités enzymatiques, non encore localisés histochimiquement : des aminoxydases (11) et des transaminases (12).

La localisation de ces activités enzymatiques a permis de préciser la diversité fonctionnelle, non seulement des tubes de Malpighi d'un insecte à l'autre, mais encore des divers segments des tubes de Malpighi, au moins chez quelques Insectes, tels que *Blaps gibba* Cast., *Mantis religiosa* L., *Acrida bicolor* Thunb., *Apis mellifica* L. (7) et *Dacus oleæ* (9).

La richesse en β-glucuronidase du rein du Rat [(13) à (15)], du Cobaye (16), du Hamster (17) et de quelques Phasianidés (*Gallus gallus* L., *Phasianus colchicus* L., *Perdix perdix* L., *Coturnix coturnix* L., *Alectoris rufa* L.) (18), m'a incitée à rechercher cette activité enzymatique dans le système excréteur de quelques Insectes.

Matériel et méthode. — J'ai pu examiner : 1° des chenilles de divers Lépidoptères aux stades terminaux de l'évolution larvaire [*Bombyx mori* L. (larves du stade IV), *Pieris brassicæ* L. (larves des stades IV et V), *Antherae apernyi* Guer. Mén. (larves du stade IV), *Mamistra brassicæ* (larves du stade VI), *Saturnia pavonia* L. (larves du stade III), *Lasiocampa quercus* L. (larves du stade V), *Orthosia gothica* (larves du stade VI), *Galleria mellonella* L. (larves du stade V), *Lymantria dispar* L. (larves du stade III) et *Euproctis phæorœa* Don. (larves du stade VI)]; 2° des imagos ♂ et ♀ de la punaise des cotonniers, *Dysdercus fasciatus* Signoret; 3° des imagos ♂ et ♀ de l'Hyménoptère *Bombus terrestris* L.; 4° trois Coléoptères [*Cetonia aurata* L. (larves et imagos), *Tenebrio molitor* L. (larves) et *Melolontha melolontha* L. (larves et imagos)]; 5° trois Orthoptères [*Carausius morosus* Br. (imagos), *Gryllus domesticus* (L.) (larves et imagos) et *Locusta migratoria* R. et F. (larves et imagos)]; 6° un Blattoptéroïde : *Blabera fusca* Brunn. (larves et imagos).

Afin de ne pas manipuler directement les tubes de Malpighi, les tubes digestifs ont été prélevés en entier, entre deux sections, l'une prébuccale, l'autre préanale. Soigneusement disséqués et séparés des gros troncs trachéens et du corps adipeux, les tubes digestifs ont été ouverts sur toute leur longueur et débarrassés de leur contenu, directement à l'aide d'une pince ou d'un pinceau lorsque l'opération était facile (Insectes xylophages ou mangeurs de feuilles, etc.) ou par lavage, dans une solution identique au bain d'incubation utilisé pour la mise en évidence de l'activité enzymatique, lorsque le contenu du tube digestif était peu consistant (*Blabera*, *Dysdercus*, etc.). Dans tous les cas, les tubes digestifs et leurs appendices malpighiens ont été plongés, sans fixation préalable, dans le bain de Seligman et coll. [19], maintenu à la température du laboratoire; les préparations témoins ont été obtenues à l'aide de bains d'incubation dépourvus de glucuronide.

Résultats. — Les tubes de Malpighi de tous les Insectes examinés hydrolysent électivement le 6-bromo-2-naphtyle β-D-glucupyruronoside; la réaction est forte dès la 30e minute d'incubation des tissus dans le bain de Seligman et coll. [19]. Une recherche comparée faite, dans des conditions strictement équivalentes et à 37°C, d'une part sur les tubes de Malpighi et, d'autre part, sur des coupes au microtome à congélation de rein de *Microtus arvalis* Pallas révèle que les activités β-glucuronidasiques des tubes de Malpighi des Insectes et du cortex rénal de ce Mammifère sont du même ordre d'importance.

Le plus souvent les tubes de Malpighi ont une activité β-glucuronidasique sur toute leur longueur (*Gryllus domesticus*, *Carausius morosus*, *Blabera fusca*, *Cetonia aurata*, etc.); parfois, l'une de leur partie se signale par une activité β-glucuronidasique différente; par exemple, chez *Tenebrio molitor*, le segment proximal est beaucoup plus pauvre que le reste du tube de Malpighi.

Discussion. — La seule activité β-glucuronidasique connue chez les Insectes est celle du contenu du jabot de *Schistocerca gregaria* [20] et de *Locusta migratorioides* [21], sans qu'il ait été décidé si cette activité enzymatique était propre au jabot ou due à des microorganismes, apparentés à certains protozoaires de la panse des ruminants, inféodés à ce viscère [21]; en fait, le jabot de *Locusta migratoria* n'a qu'une très faible activité β-glucuronidasique histochimiquement décelable; les cæca pyloriques ont, au contraire, une très forte activité, presque équivalente à celle des tubes de Malpighi, et l'intestin moyen (segment compris entre les points d'insertion des cæca pyloriques et des tubes de Malpighi) a une activité moyenne.

La forte activité β-glucuronidasique des tubes de Malpighi incite à admettre que ces tubes sont impliqués dans le catabolisme des polysaccharides porteurs de liaisons β-glucuronosidiques.

Conclusion. — Les tubes de Malpighi d'insectes, appartenant à 19 genres, ont dans la plus grande part de leur étendue, sinon dans leur totalité, une très forte activité β-glucuronidasique; la seule autre activité de ce type, forte et notable au niveau du tube digestif, est celle des cæca pyloriques, chez *Locusta*, *Gryllus* et *Blabera*.

(1) M. F. DAY, *Australian. J. Sc. Res.*, 2, 1949, p. 31-41.
(2) T. YAO, *Quart. J. micr. Sc.*, 91, 1950, p. 89-105.
(3) J. R. BRADFIELD, *Quart. J. micr. Sc.*, 92, 1951, p. 87-112.
(4) V. MAZZI et B. BACCETTI, *Redia*, 42, 1957, p. 277-282.
(5) J. GAGNEPAIN, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 81, 1956, p. 395-410.
(6) R. MARTOJA, *Acta histochemica*, 6, 1959, p. 185-217 et *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2759.
(7) V. MAZZI et B. BACCETTI, *Redia*, 42, 1957, p. 383-392.
(8) A. PRZLEECKA et A. WRONISZEWSKA, in *Ontogenesis of Insects*, Colloque de Prague, 1959, p. 179-180 et *Folia biologica*, 10, 1962, p. 293-294.
(9) V. MAZZI et B. BACCETTI, *Redia*, 59, 1963, p. 47-70.
(10) W. A. E. EVANS, *J. Insect. Physiol.*, 1, 1957, p. 150-157.
(11) J. L. AUCLAIR, *J. Insect. Physiol.*, 3, 1959, p. 57-62.
(12) B. A. KILBY et E. NEVILLE, *J. exp. Biol.*, 34, 1957, p. 276-289.
(13) J. S. FRIEDENWALD et B. BECKER, *J. cell. comp. Physiol.*, 31, 1948, p. 303-310.
(14) W. H. FISHMAN et J. R. BAKER, *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 570-587.
(15) M. WACHSTEIN et E. MEISEL, *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 204-220.
(16) M. PANATTONI, *Boll. Soc. ital. Biol. sper.*, 30, 1954, p. 1428.
(17) J. P. MANNING, *Anat. Rec.*, 145, 1963, p. 257.
(18) L. ARVY et J. P. DELFORGE, 1962 (en cours de rédaction).
(19) A. M. SELIGMAN, J. P. TSOU, S. H. RUTENBURG et R. B. COHEN, *J. Histochem. Cytochem.*, 2, 1954, p. 209.
(20) B. SPENCER et R. T. WILLIAMS, *Biochem. J.*, 48, 1951, p. 537-546.
(21) D. ROBINSON, J. N. SMITH et R. T. WILLIAMS, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 125-129.

(*Laboratoire de Physiologie du C. N. R. S., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Localisation de la β-galactosidase induite au cours de la sporulation chez* Bacillus megaterium. Note (*) de M. **Jean-Paul Aubert** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude de la répartition, dans les cellules de *B. megaterium*, de la β-galactosidase induite pendant la sporulation, montre que l'activité enzymatique formée est essentiellement liée au fonctionnement du génôme sporangial.

Dans une Note précédente (²), nous avons montré, avec le mutant Sp^+ $Adé^-$ Gal^- (perméase) 61 (¹) de *B. megaterium* (souche MA), que le système inductible de biosynthèse de la β-galactosidase demeurait fonctionnel pendant la phase de sporulation. On sait d'autre part, depuis les travaux de Young et Fitz-James (³), qu'au début de cette phase, le DNA (¹) cellulaire se répartit en deux fractions égales; l'une se localise à une extrémité de la cellule où se développe bientôt un septum transverse et formera le DNA de la spore, l'autre demeure dans le sporange et sera finalement détruite. Dans le présent travail, nous avons étudié la localisation dans la cellule de la β-galactosidase induite par addition de galactose au cours de la sporulation, afin de préciser le rôle respectif, dans la biosynthèse de cette enzyme, des deux fractions nucléiques, celle du sporange et celle de la préspore.

Partie expérimentale. — Les milieux et conditions de culture ont été décrits ailleurs (⁴). Les expériences de sporulation sont faites ainsi : les bactéries, cultivées dans le milieu minéral additionné d'extrait de levure et de glucose, sont prélevées lorsque la croissance a atteint les 3/4 de la valeur maximale, elles sont ensuite lavées avec le milieu minéral dépourvu d'aliment carboné, puis remises en suspension dans ce milieu à raison d'environ 40.10^6 cell./ml. C'est le temps zéro, t_0, de la sporulation. Dans ces conditions, le rendement de la sporulation est voisin de 100 %; les spores réfringentes commencent à apparaître dans les cellules à t_6 (¹), à t_8 la plupart sont thermorésistantes. A partir de t_7, on peut, par action du lysozyme, libérer les préspores dans le milieu, sans les léser. L'extrait enzymatique est obtenu par broyage des cellules entières, des préspores libérées ou des spores libres dans l'appareil de Mickle. La β-galactosidase est dosée selon Landman (⁵), les protéines selon Lowry et coll. (⁶).

La souche 61 utilisée précédemment (²), qui ne concentre pas le galactose, présente un niveau maximal d'induction relativement faible pour la β-galactosidase et se prête mal à des mesures dans les différentes fractions de la cellule surtout lorsque l'induction est faite en cours de sporulation. Nous avons donc utilisé ici la souche Sp^+ $Adé^-$ Gal^- (kinase) 59 qui concentre le galactose et présente un niveau maximal d'induction comparable à celui de la souche sauvage. D'autre part, il était nécessaire de

connaître, à titre de contrôle, la répartition cellulaire de l'enzyme dans des conditions où elle est présente à t_0 et n'est plus synthétisée ultérieurement, c'est-à-dire lorsque l'induction a eu lieu pendant la croissance. La souche 59 se prête mal à ce type d'expérience car elle conserve après t_0 du galactose qui a été concentré pendant la croissance, ce qui détermine à la fois une biosynthèse résiduelle de la β-galactosidase et une inhibition de la sporulation. Nous avons donc utilisé pour ce contrôle la souche sauvage MA.

Au cours de la sporulation, bien qu'avec les deux souches utilisées on n'observe pas de lyse bactérienne entre t_0 et t_8, la densité optique (d. o.) et la masse totale des protéines varient avec le temps. Les unités d'activité enzymatiques sont donc exprimées en nombre de millimicromoles d'ONPG ([1]) hydrolysées en 1 mn : *a.* soit par rapport à un nombre de cellules par millilitre de milieu (symbole u/ml) et nous avons choisi le nombre correspondant à d. o. 1 à t_0 dans nos conditions expérimentales (environ 80.10^6 cell./ml); *b.* soit par rapport à une unité de masse protéique (symbole u/mg pr.). Au cours de la sporulation la masse protéique totale des cellules diminue environ de 20 % entre t_0 et t_8 et les protéines des spores représentent 20 % des protéines cellulaires à t_0. D'autre part, l'activité de la β-galactosidase se trouve dans la fraction protéique soluble (pr. sol.) dans un tampon phosphate 1.10^{-2} M à pH 7,0; cette fraction représente 75 % des protéines totales des cellules et 50 % des protéines totales des spores.

Lorsque la β-galactosidase est induite en croissance dans la souche MA, la disparition de l'activité pendant la phase de sporulation est représentée, entre t_0 et t_8, par une équation du type $M = M_0\, e^{-kt}$ où, lorsque M et M_0 sont exprimés en unités par millilitre, $k = 0{,}336\ h^{-1}$, ce qui correspond à une diminution de 28,5 % par heure.

L'induction de l'activité enzymatique, par addition de galactose à la souche 59 pendant la phase de sporulation, se poursuit, comme avec la souche 61 ([2]), jusqu'à l'apparition de la réfringence dans les spores. Mais, alors qu'avec le mutant 61 l'addition de galactose au milieu n'influait jamais en rien la sporulation, avec le mutant 59, cette addition, si elle est trop précoce, a une action inhibitrice. Cependant, si le galactose est ajouté à t_3, on ne modifie ni le taux de sporulation ni la cinétique du phénomène (thermorésistance à t_8); c'est donc ce temps qui a été finalement choisi.

Dosage de la β-galactosidase dans les sporanges et les spores.

	Analyses à t_8.				Analyses à t_{24}.	
	u/ml.		u/mg pr. sol.		u/ml.	u/mg pr. sol.
	Sporanges.	Spores.	Sporanges.	Spores.	Spores.	Spores.
MA induite en croissance.....	3,1	0,8	63	64	0,50	40
59 induite à t_3....	11,0	0,6	224	48	0,15	12

Dans les deux souches, MA induite en croissance et 59 induite à t_3, nous avons dosé la β-galactosidase à t_8 dans les spores libérées par le lysozyme et dans les sporanges, à t_{24} dans les spores libres. Les résultats sont rapportés dans le tableau.

Discussion. — Les résultats obtenus avec la souche MA sont cohérents avec l'interprétation suivante. A t_0 la β-galactosidase induite pendant la croissance est répartie d'une manière homogène dans la cellule. Au moment de la formation du septum de spore, une fraction de l'enzyme se trouve isolée. Comme l'activité spécifique exprimée en unités par milligramme pr. sol. est la même à t_8 dans le sporange et dans la spore et que la concentration totale en protéines varie peu au cours de la sporulation, il est probable que les deux fractions enzymatiques sont dégradées à la même vitesse. Ce processus de dégradation semble d'ailleurs s'arrêter avec la maturation des spores, puisqu'on retrouve à t_{24} dans les spores libres 60 % de l'activité présente à t_8.

Les résultats obtenus avec la souche 59 montrent que, lorsque l'induction a lieu en cours de sporulation, l'activité enzymatique est surtout concentrée dans le sporange. On pourrait objecter que le galactose, ajouté à t_3, pénètre dans le sporange et non dans la préspore. Nous avons vérifié avec du galactose ^{14}C que ce composé se répartit dans toute la cellule et l'on retrouve dans les spores libres à t_{24} environ 30 % de la quantité présente dans l'ensemble de la cellule à t_8. Comme on n'a aucune raison de penser qu'il existe une dégradation beaucoup plus rapide de l'enzyme dans la préspore que dans le sporange — ce phénomène n'ayant pas été observé avec la souche MA —, l'explication la plus simple est d'admettre que les deux parties de la cellule diffèrent entre elles au niveau de la biosynthèse de l'enzyme.

Conclusion. — Ces résultats, tout d'abord confirment ce que nous avions observé avec la souche 61 (²) : le système de biosynthèse d'une enzyme de croissance sans rapport avec la sporulation, demeure fonctionnel jusqu'à un stade avancé de ce processus. Comme dans les conditions habituelles de sporulation — absence d'inducteur — la β-galactosidase n'apparaît jamais spontanément, cela prouve que le système de répression continue de fonctionner.

D'autre part, il semble bien que la biosynthèse d'une enzyme inductible comme la β-galactosidase est essentiellement liée, pendant la phase de sporulation, au fonctionnement du seul génôme sporangial. L'inactivité du génôme sporal ne peut encore être utilement interprétée pour l'instant.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(¹) Abréviations : Sp^+, souche sporogène; Gal^-, souche ne pouvant utiliser le galactose pour la croissance; $Adé^-$, souche exigeant l'adénine; t_1, t_2, etc., temps en heures après t_0; DNA, acide désoxyribonucléique; ONPG, *o*-nitrophényl-β-*d*-galactoside.

(²) J.-P. AUBERT et J. MILLET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1866.

(3) I. E. Young et P. C. Fitz-James, *J. Bioph. Biochem. Cyt.*, 6, 1959, p. 467.
(4) J.-P. Aubert, J. Millet, E. Pineau et G. Milhaud, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 529.
(5) O. E. Landman, *Biochim. Biophys. Acta*, 23, 1957, p. 558.
(6) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 625.
(7) Ce travail a bénéficié de l'assistance technique de Mlle M. Geurie.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence des hormones thyroïdiennes et du jeûne sur la phosphorylase du glycogène du foie du Rat.* Note (*) de M[lle] **Fernande Chatagner**, présentée par M. Jean Roche.

La présence de phosphate de pyridoxal (PLP) dans la phosphorylase du glycogène du muscle et du foie a été mise en évidence [(1), (2)], cependant ce composé ne jouerait pas un rôle de coenzyme dans l'activité enzymatique (3). Étant donné les modifications provoquées par les hormones thyroïdiennes sur diverses enzymes à PLP du foie (4) il nous a paru intéressant de déterminer l'influence de ces hormones sur la phosphorylase du glycogène de cet organe.

La mesure de l'activité enzymatique est faite selon la méthode de Sutherland et Wosilait (5), sur un homogénat de foie préparé dans une solution de fluorure de sodium 0,1 M, par la détermination de la vitesse de libération du phosphate inorganique (P_i) à partir de glucose-1-phosphate en présence de glycogène. Le phosphate inorganique est dosé selon la technique de Fiske et Subbarow (6). Les protéines des préparations enzymatiques sont dosées selon le procédé de Lowry et coll. (7). L'unité d'enzyme est définie comme la quantité d'enzyme qui provoque, dans les conditions adoptées, la libération de 1 mg de P_i en 15 mn. Les résultats sont exprimés en unités d'enzyme par gramme de protéine du foie.

Les rats utilisés (souche Wistar WAG) proviennent du Centre de Sélection des Animaux de laboratoire du C. N. R. S. et reçoivent comme alimentation la préparation « UAR Élevage ». Ils pèsent environ 125 g au début des expériences. Les injections de DL-thyroxine (500 µg par jour par animal) sont faites pendant 6 jours. La thyroïdectomie est effectuée par voie chirurgicale 15 jours avant les déterminations.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Expérience I. — Rats mâles.		Expérience II. — Rats femelles.	
Normaux (8).	Thyrotoxiques (8).	Normaux (11).	Thyroïdectomisés (9).
8,04 ± 2,23 (*)	0,12 ± 0,06	8,36 ± 2,12	7,94 ± 2,09 (*)

Les nombres entre parenthèses représentent le nombre d'animaux.
(*) Déviation standard de la moyenne.

D'après les nombres de ce tableau, il apparaît que pratiquement toute activité de phosphorylase a disparu dans le foie du rat thyrotoxique alors que le niveau de l'enzyme n'est pas modifié par la thyroïdectomie; de plus on constate que le taux de l'enzyme est sensiblement le même chez l'animal normal mâle et l'animal normal femelle.

La disparition de la phosphorylase active dans le foie du rat thyrotoxique pourrait être le résultat, soit d'une augmentation de l'activité de la déphosphophosphorylase, enzyme qui inactive la phosphorylase active, soit d'une diminution de la déphosphophosphorylase kinase, enzyme qui nécessite ATP et Mg^{++} et reforme la phosphorylase active. La première hypothèse est en accord avec le fait que l'activité de diverses phosphatases [(8), (9)] est augmentée chez l'animal hyperthyroïdien, la seconde peut être envisagée puisque le taux d'ATP [(10), (11)] est fortement réduit dans le foie du rat thyrotoxique. Une diminution de la phophorylase dans le foie du rat thyrotoxique a déjà été observée par Bargoni et coll. (12) et également par Martini et coll. (13); ces derniers auteurs envisagent l'hypothèse d'un ralentissement de la biosynthèse de l'enzyme dans le foie du rat thyrotoxique, peut-être par suite d'une diminution du taux d'ATP dans cet organe.

Cependant, il nous paraît utile de souligner que nous avons obtenu aussi une totale disparition de l'activité de phosphorylase chez le rat normal soumis à un jeûne de 48 h; d'autres auteurs [(11), (15), (16)] signalent une diminution du niveau de la phosphorylase du foie lors du jeûne. De plus, d'après Tata (16), après 18 h de jeûne, l'enzyme, dont le taux est diminué de 20 %, est présent dans le cytoplasme alors que normalement il est dans les microsomes où il est associé au glycogène. On sait que, si la teneur du foie en glycogène n'est pas modifiée par la thyroïdectomie (17), elle est fortement réduite par la thyroxine [(17), (18)] et chez l'animal soumis au jeûne. On peut alors se demander dans quelle mesure, le taux de glycogène du foie affecte le niveau de l'enzyme, et en particulier se demander si la phosphorylase, enzyme de dégradation du glycogène, est une enzyme adaptative dont le niveau varie avec le taux de substrat. On peut également, et ceci d'après les résultats récents de Tata (16), se poser la question d'une fragilité accrue de l'enzyme lorsqu'elle n'est plus associée à son substrat, une telle hypothèse a déjà été envisagée (14). Ces divers points feront l'objet de recherches ultérieures.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) T. Baranowski, B. Illingworth, D. H. Brown et C. F. Cori, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 16.
(2) A. B. Kent, E. G. Krebs et E. H. Fischer, *J. Biol. Chem.*, 232, 1958, p. 549.
(3) E. H. Fischer, A. B. Kent, E. R. Snyder et E. G. Krebs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2906.
(4) F. Chatagner, B. Jollès-Bergeret et O. Trautmann, *Biochim. Biophys. Acta*, 59, 1962, p. 744.
(5) E. W. Sutherland et W. D. Wosilait, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 459.
(6) C. H. Fiske et Y. Subbarow, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 375.
(7) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
(8) G. F. Maley et H. Lardy, *J. Biol. Chem.*, 215, 1955, p. 377.
(9) I. Harary, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 647.
(10) F. Chatagner et D. Gautheron, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 544.

(11) K. Fletcher et N. B. Myant, *Endocrinology*, 71, 1962, p. 870.

(12) N. Bargoni, G. Careddu, M. T. Rinaudo, L. Rossini et A. Sisini, *Bull. Soc. Ital. Biol. sper.*, 36, 1960, p. 1652; *Chemical Abstracts*, 55, 24.958 *a*.

(13) E. Martini, M. Orunesu et E. Fugassa, Communication aux *Journées biochimiques latines* (mai 1963); *Bull. Soc. Ital. Biol. sper.* (sous presse).

(14) H. Niemeyer, C. Gonzalez et R. Rozzi, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 610.

(15) C. A. Alvarez Mc Lean, *Anales Fac. Quim. Farm. Univ. Chile*, 13, 1961, p. 63; *Chemical Abstracts*, 58, 2687 *e*.

(16) J. R. Tata, *Biochem. J.*, 87, 1963, 20 p.

(17) J. R. Tata, L. Ernster, O. Lindberg, E. Arrhénius, S. Pedersen et R. Hedman, *Biochem. J.*, 86, 1963, p. 408.

(18) O. P. Chilson et J. Sacks, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 101, 1959, p. 331.

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Isolement par gradient de saccharose d'une particule légère inductible* in vitro *pour la β-galactosidase : localisation de la RNA-polymérase dans la structure membranaire.* Note de MM. **Jean Pelmont**, **Bention Nisman**, Mlle **Josette Demailly** et M. **Alexandre Yapo**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les fragments de membranes obtenus par sonnation ou par agitation de la fraction P_1 de *E. coli* révèlent par centrifugation en gradient de saccharose deux types majeurs de particules inductibles pour la β-galactosidase; la RNA-polymérase est localisée dans ces particules.

La fraction P_1, obtenue par lyse à la digitonine des protoplastes de *E. coli*, a constitué le premier système acellulaire montrant l'induction *in vitro* de la synthèse d'enzymes actives [(2), (3)]. Cette synthèse est gouvernée par le DNA et s'accompagne de la synthèse d'un RNA spécifique (1). Nos travaux antérieurs ont montré que l'inductibilité concernant la β-galactosidase est liée à une fraction de fragments de membranes obtenue soit par sonnation, soit par passages répétés dans une seringue, ces deux moyens ayant pour effet de dissocier la structure primaire de la fraction P_1 en fragments de membranes isolables par centrifugation et en surnageant; la recombinaison de ces deux fractions permet d'obtenir une forte stimulation de la synthèse de l'enzyme et de l'incorporation des acides aminés par rapport aux fractions séparées. L'objet de cette Note est : I. la mise en évidence du rôle des RNA spécifiques; II. de montrer la localisation de la RNA-polymérase dans les fragments de membranes; et la caractérisation de la taille des particules obtenues par dégradation et cependant inductibles pour la β-galactosidase.

Matériel et méthodes. — La fraction P_1 est préparée à partir de *E. coli* F Lac^+200 PS comme déjà décrit (3), suspendue dans un milieu salin (KCl 2 M, Mg^{++} 6.10^{-2} M, Tris 2.10^{-2} M, pH 7,3, pénicilline 5.10^3 U/ml), sonnée 3 mn à froid (Raytheon 10 kc), ou homogénéisée par 60 aspirations et refoulements successifs dans une seringue. La suspension est alors centrifugée 15 mn à 20 000 g. Le surnageant est recueilli, le sédiment est lavé deux fois par centrifugation dans le même milieu avant d'être repris et homogénéisé en milieu saccharose (0,5 M, Mg^{++} $1,5.10^{-2}$ M, Tris 2.10^{-2} M, pH 7,3, penicilline 5.10^3 U/ml). Le mélange d'incubation comprend (μM/ml) : Tris pH 7,3, 100; Mg^{++}, 8; Mn^{++}, 3; UTP, GTP, ATP, CTP, 0,05 chacun; acides aminés totaux, 21 (4); phosphoénolpyruvate, 10; pyruvate kinase (Sigma), 2 μg/ml; fraction enzymatique correspondant en moyenne à 100 μg de protéines par millilitre; L-méthionine-^{14}C, 0,5 μC/ml. L'inducteur est l'isopropyl- βD-thiogalactoside (IPTG) : 0,5 μM/ml.

TABLEAU I.

Effet des RNA spécifiques et de la RNA-polymérase sur la synthèse de la β-galactosidase par un système reconstitué (fragments de membranes + surnageant).

L'enzyme est dosée après 12 h d'incubation supplémentaire à 37° avec 0,5 mg/ml de chloramphénicol, RNA-polymérase : environ 20 U/ml ([5]).

	Unités de β-galactosidase par milligramme de protéines de membranes. Temps d'incubation (mn).			
	30.	60.	120.	180.
1re expérience (membranes + leur surnageant) :				
1. Sans addition	3,2	12,0	35,0	117,0
2. + 400 μg/ml RNA PS non induit	4,1	11,4	33,4	110,1
3. + 400 μg/ml RNA 3 300 (i^-Z^+)	7,7	15,7	48,0	205,2
2e expérience (membranes seules) :				
1. Sans addition	-	6,7	19,2	68,5
2. Préincubé 30 mn avec RNA-polymérase, puis membranes et 16 μg/ml actinomycine	-	0,8	2,5	9,4
3. Id. mais non préincubé	-	0	0	0,3

TABLEAU II.

Recombinaison des fragments de membranes avec les particules légères ne sédimentant pas dans le gradient de saccharose (*voir* texte).

	Membranes seules.	Particules « légères » seules diluées.	Membranes + les mêmes particules « légères » diluées.
Unités de β-galactosidase après 10 h d'incubation à 37°	372	8,3	910

I. Alors que dans la fraction de départ les rapports RNA/protéines et DNA/protéines sont en moyenne 0,18 et 0,12, ces rapports dans les fragments de membranes deviennent respectivement 0,10 et 0,20. Deux types d'expériences montrent sans ambiguïté l'effet spécifique du RNA : dans le premier on ajoute aux fragments de membranes des RNA extraits par le phénol et le duponol de la fraction P_1 de deux souches : lorsque le RNA provient d'une souche constitutive pour la β-galactosidase (ici 3 300) ou d'une souche induite la synthèse de l'enzyme est stimulée. La présence de l'inducteur est obligatoire. Dans le deuxième type d'expérience on ajoute au mélange réactionnel la RNA-polymérase extraite à partir de la fraction surnageante et purifiée par la méthode de Berg ([5]). Le système contenant tous les substrats de la réaction et du DNA de *E. coli* 3300 est incubé 30 mn à 37°C avant l'addition des fragments de membranes. Au moment où ceux-ci sont ajoutés l'actinomycine D est introduite et bloque toute action du DNA : la synthèse de la β-galactosidase et l'incorporation des acides aminés ont lieu malgré la présence de l'antibiotique. Lorsque la polymérase, l'actinomycine et les fragments de

membranes sont ajoutés smultanément, aucune β-galactosidase n'est synthétisée et l'incorporation des acides aminés devient très faible. Novelli et coll. ont obtenu des résultats similaires avec un système isolé à partir de bactéries induites ([6]). Nos résultats sont obtenus avec un système inductible *in vitro* : ils établissent le caractère indispensable, dans l'induction *in vitro* de la β-galactosidase d'une synthèse préalable d'un RNA messager spécifique. Dans tous les cas, l'inducteur est nécessaire à l'expression phénotypique du RNA déjà formé.

II. *La RNA-polymérase liée à des particules actives.* — L'existence dans les fragments de membranes d'une activité de synthèse induite de la β-galactosidase indique la persistance, dans les structures actives, de tous

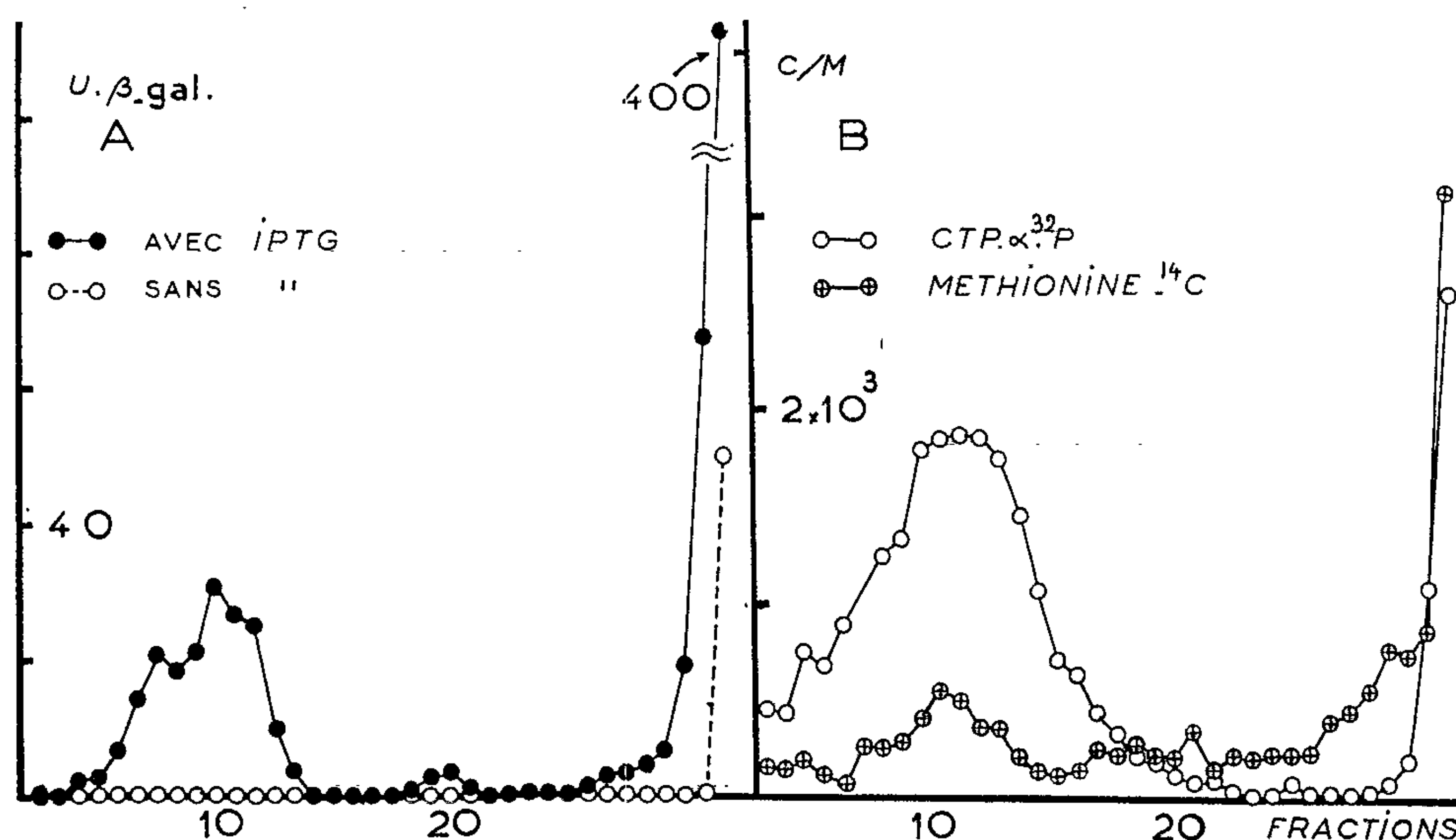


Fig. 1. — Sédimentation en gradient de saccharose des fragments de membranes. Conditions dans le texte. A. Synthèse de β-galactosidase par les fractions incubées 4 h à 37°C puis 10 h à 37° en présence de 0,5 mg/ml de chloramphénicol. Même méthode de dosage que dans ([4])₂. B. Incorporation de méthionine-^{14}C après 4 h à 37° (mélange contenant au total 0,4 μM/ml de méthionine avec 7,0 μC/μM) et de CTP-α-^{32}P après 2 h à 37° (au total 0,25 μM de chaque triphosphate, et 2.10^5 c/mCTP-^{32}P). Les dosages sont corrigés pour l'inhibition exercée par le saccharose.

les facteurs nécessaires, notamment de la RNA-polymérase. Une suspension de fragments de membranes en milieu saccharose 0,2 M, Mg^{++} 10^{-2} M, Tris 2.10^{-2} M, pH 7,3, est placée sur un gradient de saccharose 10-80 % contenant les mêmes facteurs que le mélange réactionnel, avec ou sans l'inducteur selon les cas. Après 30 mn à 10 000 t/mn en rotor Spinco SW 25, les tubes sont percés et les gouttes sont collectées à raison de 10 par fraction dans des tubes contenant 1,4 ml de mélange réactionnel, 20 μg de DNA 200 PS et 0,05 ml de la fraction surnageante initiale [*voir* ([4])]. Trois séries parallèles sont incubées chacune, soit pour le dosage de la β-galactosidase induite au bout de 4 h, soit pour l'incorporation du CTP-α-^{32}P comme mesure du RNA formé par la polymérase, soit pour

l'incorporation des acides aminés marqués. La figure 1 montre le parallélisme entre les trois types d'activité. On distingue : 1° deux fractions à sédimentation rapide décelables par la synthèse induite de l'enzyme et l'incorporation des acides aminés; 2° une fraction non sédimentable dans les conditions utilisées, renfermant la plus grande partie des trois activités. Ce résultat s'observe indépendamment du mode de fragmentation du P_1. La comparaison avec les mêmes fractions centrifugées et incubées sans l'inducteur montre que ces particules sont inductibles. La localisation de la RNA-polymérase montre que l'activité est distribuée selon des pics similaires, suggérant au moins une association de la RNA-polymérase avec la membrane cytoplasmique. L'apparition de particules très légères douées d'inductibilité s'opposant à fragments plus gros mais apparemment moins actifs peut sembler paradoxal. L'expérience réalisée par recombinaison des deux types de particules a pour conséquence d'accroître fortement la synthèse de l'enzyme. On peut admettre que les particules les plus petites, dont la nature est à l'étude, provient de la dissociation des gros fragments. Comme il fallait s'y attendre l'incorporation des acides aminés se montre parallèle à la synthèse de l'enzyme.

A la lumière de ces données on peut se représenter provisoirement la membrane cytoplasmique comme une mosaïque aisément dissociable de particules bien définies à potentialités complètes en ce qui concerne la synthèse de RNA messager et la synthèse induite des protéines, déjà pressenties par B. Nisman, R. Cohen et coll. (2), et représentée par un complexe DNA-ribosomes-protéines.

(1) Ce travail, faisant suite à (3), a bénéficié des mêmes subventions.

(2) B. Nisman, R. Cohen, A. Kayser, H. Fukuhara, J. Demailly, C. Génin et D. Giron, *Cold Spring Harbor Symp.*, 26, 1961, p. 145.

(3) B. Nisman, H. Fukuhara, J. Demailly et C. Génin, *Bioch. Bioph. Acta*, 55, 1962, p. 704.

(4) B. Nisman, J. Pelmont, J. Demailly et A. Yapo, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 523 et 4536.

(5) M. Chamberlin et P. Berg, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 48, 1962, p. 81.

(6) J. M. Eisenstadt, T. Kameyama et G. D. Novelli, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 48, 1962, p. 652.

(*Laboratoire d'Enzymologie microbienne, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

TOXICOLOGIE. — *Microdosage de l'oxyde de carbone dans le sang par diffusion à partir d'un support inerte.* Note (*) de MM. **René Truhaut** et **Claude Boudène**, présentée par M. René Fabre.

Après étalement du sang sur un support poreux imprégné d'un réactif hématinisant, l'oxyde de carbone diffuse au contact d'une solution de chlorure de palladium. Le palladium réduit réagit directement à chaud, sans séparation préalable, sur le réactif phosphomolybdotungstique de Folin et Ciocalteu. L'intensité de la coloration bleue obtenue est mesurée au spectrophotomètre ($\lambda = 750$ mμ) par rapport à une courbe d'étalonnage établie, dans les conditions mêmes du dosage directement à partir de quantités connues d'oxyde de carbone.

Bien qu'il existe un grand nombre de méthodes chimiques de dosage de l'oxyde de carbone sanguin faisant appel à la diffusion suivie de la réduction d'un sel de palladium [(1), (2), la plupart d'entre elles sont, soit délicates à mettre en œuvre, soit exposées, à certains stades de leur exécution, à des causes d'erreur, dont la principale est liée aux risques de pertes que comporte toujours l'isolement du palladium réduit. Pour pallier cet inconvénient, Vignoli et ses collaborateurs (3), ont proposé une technique de dosage colorimétrique direct du palladium métallique, ne nécessitant pas son isolement et mettant à profit ses propriétés réductrices vis-à-vis du réactif phosphomolybdotungstique du Codex (4), dit réactif de Folin et Ciocalteu (5). Le même principe est appliqué à l'un des stades de la méthode que nous proposons qui comporte deux originalités essentielles :

— diffusion de l'oxyde de carbone à partir du sang étalé sur un support poreux préalablement imprégné d'un réactif hématinisant;

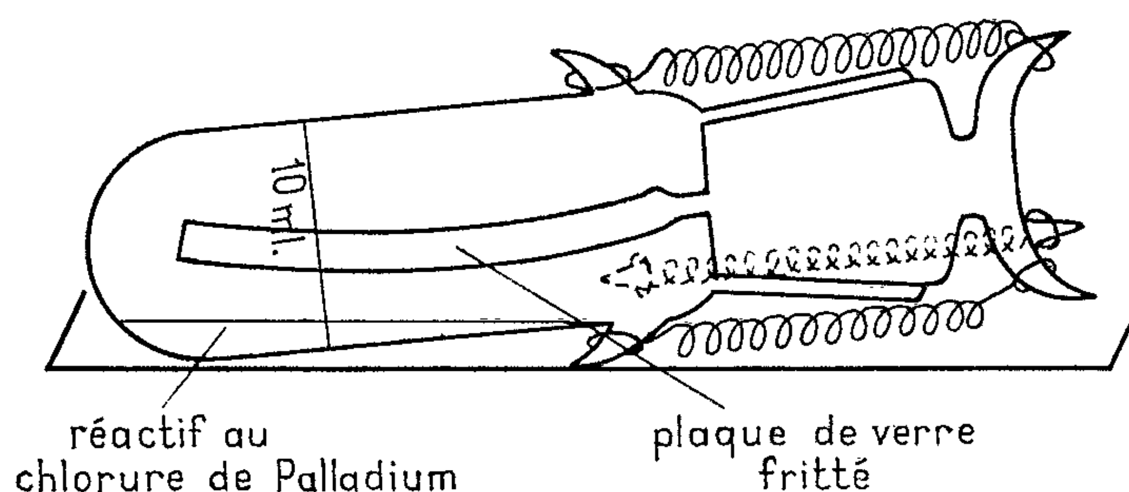
— mise en œuvre d'un étalonnage rigoureux réalisé dans les conditions mêmes de l'application de la technique.

Cette dernière comporte deux stades successifs :

1° *Diffusion de l'oxyde de carbone.* — *a.* 0,5 ml de sang recueilli sur anticoagulant sont étalés au moyen d'une pipette de précision sur toute la surface d'une plaque rectangulaire en verre fritté (dimensions : 55 × 16 mm; diamètre moyen des pores : 100 à 200 μ) préalablement imprégnée, par trempage, d'une solution aqueuse d'acide tartrique à 5 g pour 100 ml puis séchée à 80° pendant 1 à 2 h. Cette plaque est solidaire d'un bouchon rodé permettant de la maintenir de manière rigoureusement étanche dans la lumière d'un tube en verre pyrex servant de cuve à diffusion (*fig.* 1). Dans ce tube jaugé à 10 ml est préalablement introduit 1 ml de réactif au chlorure de palladium correspondant à la formule suivante : $PdCl_2\ 2\,H_2O$, 0,366 g; $MgCl_2\ 6\,H_2O$, 2,5 g; acide chlorhydrique 0,001 N, 500 ml.

Le bouchon convenablement lubrifié ayant été assujetti au moyen de trois ressorts fixés sur des ergots disposés comme l'indique le schéma, le tube est posé à plat dans la position représentée par la figure 1, de manière à répartir le réactif sur la presque totalité de la longueur du tube, afin de faciliter la diffusion.

b. Après 8 à 20 h de repos, le bouchon ayant été enlevé et les bords du tube minutieusement essuyés avec du papier filtre, 2 ml de réactif de Folin et Ciocalteu préalablement détriplé sont introduits, en prenant bien soin de les étaler à partir du bord supérieur du tube maintenu vertical de façon à entraîner les particules de palladium réduit qui peuvent s'y trouver déposées. Le tube est alors immergé aux 3/4 dans un bain-marie à 80°. Après 15 mn, il convient de le sortir du bain-marie et, en le maintenant horizontal, de le faire tourner suivant son axe afin de répartir le réactif chaud sur toute la surface intérieure pour entraîner les dernières traces de palladium réduit susceptibles d'avoir échappé à son action.



Le tube est ensuite immergé à nouveau pendant un quart d'heure dans le bain-marie. Après refroidissement, une solution aqueuse de carbonate de sodium, $Na_2CO_3\,IOH_2O$, à 200 g/l, est ajoutée avec précaution, de manière à compléter le volume à 10 ml. Après mélange, la coloration obtenue est photométrée à 750 mμ contre un témoin obtenu dans des conditions identiques en réalisant une diffusion à blanc, ce qui permet d'éliminer la légère interférence pouvant résulter de la présence de faibles concentrations d'oxyde de carbone souvent rencontrées dans l'atmosphère d'un laboratoire.

L'étalonnage du photomètre est réalisé avec de l'oxyde de carbone pur, préparé en faisant appel à la réaction classique de déshydratation de l'acide formique en milieu sulfurique concentré, en utilisant des tubes en verre pyrex, de diamètre et de volume voisins de ceux des tubes servant au dosage, dont l'obturation est réalisée, après addition de 1 ml de réactif au chlorure de palladium, au moyen de disques en matière plastique. Des volumes d'oxyde de carbone de 1, 2,5, 5, 10 et 15 μl, correspondant, pour la prise d'essai indiquée, respectivement à 0,2, 0,5, 1, 2 et 3 ml de ce gaz pour 100 ml de sang, sont ensuite introduits, à l'aide d'une micro-

seringue d'un type couramment utilisé en chromatographie en phase gazeuse, dans la lumière de cinq tubes, un sixième servant de témoin. Après repos de 12 h, chacun des six tubes subit les mêmes traitements que ceux indiqués pour le dosage dans le sang.

Cette méthode, simple, permet de déterminer, avec une bonne précision et une excellente reproductibilité, des taux d'oxyde de carbone compris entre 0, 1 et 3 ml pour 100 ml de sang. Elle se prête donc remarquablement aux dosages en série que nécessite en particulier le dépistage de l'oxycarbonisme chronique en milieu industriel. Elle est également applicable à l'étude de l'oxycarbonémie des fumeurs.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) R. FABRE, R. TRUHAUT et F. BERROD, *Ann. Pharm. Fr.*, 9, 1951, p. 625.

(2) G. LE MOAN, *Ann. Pharm. Fr.*, 10, 1952, p. 269.

(3) L. VIGNOLI, B. CRISTAU, J.-P. DEFRETIN et R. VIGNOLI, *Arch. Mal. Prof.*, 21, 1960, p. 432.

(4) CODEX FRANÇAIS, *Réactif phosphomolybdotungstique*, 1er supplément 1954, p. 60.

(5) O. FOLIN et V. CIOCALTEU, *J. Biol. Chem.*, 73, 1927, p. 627.

(Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CANCÉROLOGIE. — *Modifications neurosécrétoires observées dans les noyaux paraventriculaires et l'hypophyse postérieure du Rat cancéreux traité par un agent cytostatique utilisé dans le traitement du cancer* [1]. Note (*) de MM. **Émile Aron**, **Charles Combescot**, **Jacques Demaret**, Mme **Françoise Reynouard-Brault** et Mlle **Louise Guyon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des rats Wistar d'un poids voisin de 235 g greffés avec un fragment de ganglion inguinal provenant d'un rat porteur du sarcome T_8 de Guérin ont reçu journellement dès le 3e jour qui a suivi la greffe une injection intramusculaire de 0,4 mg de cyclophosphamide qui est un ester phosphamidique de moutarde azotée [2]. Ce traitement a été poursuivi pendant 22 jours, c'est-à-dire jusqu'au 25e jour après la greffe. Le lendemain de la cessation du traitement, tous les rats ont été sacrifiés.

Nous avons tout d'abord observé que les 2/3 des rats traités par le cyclophosphamide n'ont pas développé de tumeur. Chez les autres, le poids de la tumeur dépassait toujours 20 g. Les ganglions des rats, chez lesquels la greffe de sarcome n'avait pas pris, paraissaient normaux, tandis que ceux des animaux porteurs de la tumeur étaient fortement hypertrophiés et comparables aux ganglions des témoins, non traités par le cyclophosphamide, qui servent à entretenir la souche.

Les rats qui avaient reçu le cytostatique et chez lesquels la greffe s'était révélée inopérante, présentaient toutefois au niveau du point d'inoculation un sphacèle plus ou moins important mais qui paraissait en voie de cicatrisation lors du sacrifice.

Les hypophyses ont été prélevées, fixées avec le mélange de Bouin et colorées par les méthodes du trichrome de Masson et de la fuchsine-paraldéhyde de Gabe.

L'hypophyse antérieure des rats, traités par le cyclophosphamide et qui ne présentaient pas de tumeur, offrait des images qui n'étaient pas toujours superposables d'un animal à un autre; c'est ainsi que nous avons noté chez certains rats une forte acidophilie, très peu d'éléments à affinité basophile et de très nombreuses cellules qu'autrefois on aurait qualifiées de chromophobes. Chez d'autres, des plaques de nécrose étaient discernables; les travées écartées par des capillaires dilatés, étaient constituées de cellules à assez gros noyaux, toujours foncés, parfois légèrement pycnotiques. Les cytoplasmes viraient vers la basophilie.

EXPLICATIONS DES PHOTOS.

Photo 1. — Rat greffé de sarcome T_8 de Guérin, traité par le cytostatique, et ayant développé un cancer. Forte surcharge de neurosécrétion colorable par la fuschsine-paraldéhyde dans la neurohypophyse.

Photo 2. — Même rat. Coloration des noyaux de la neurohypophyse par la méthode trichrome de Masson.

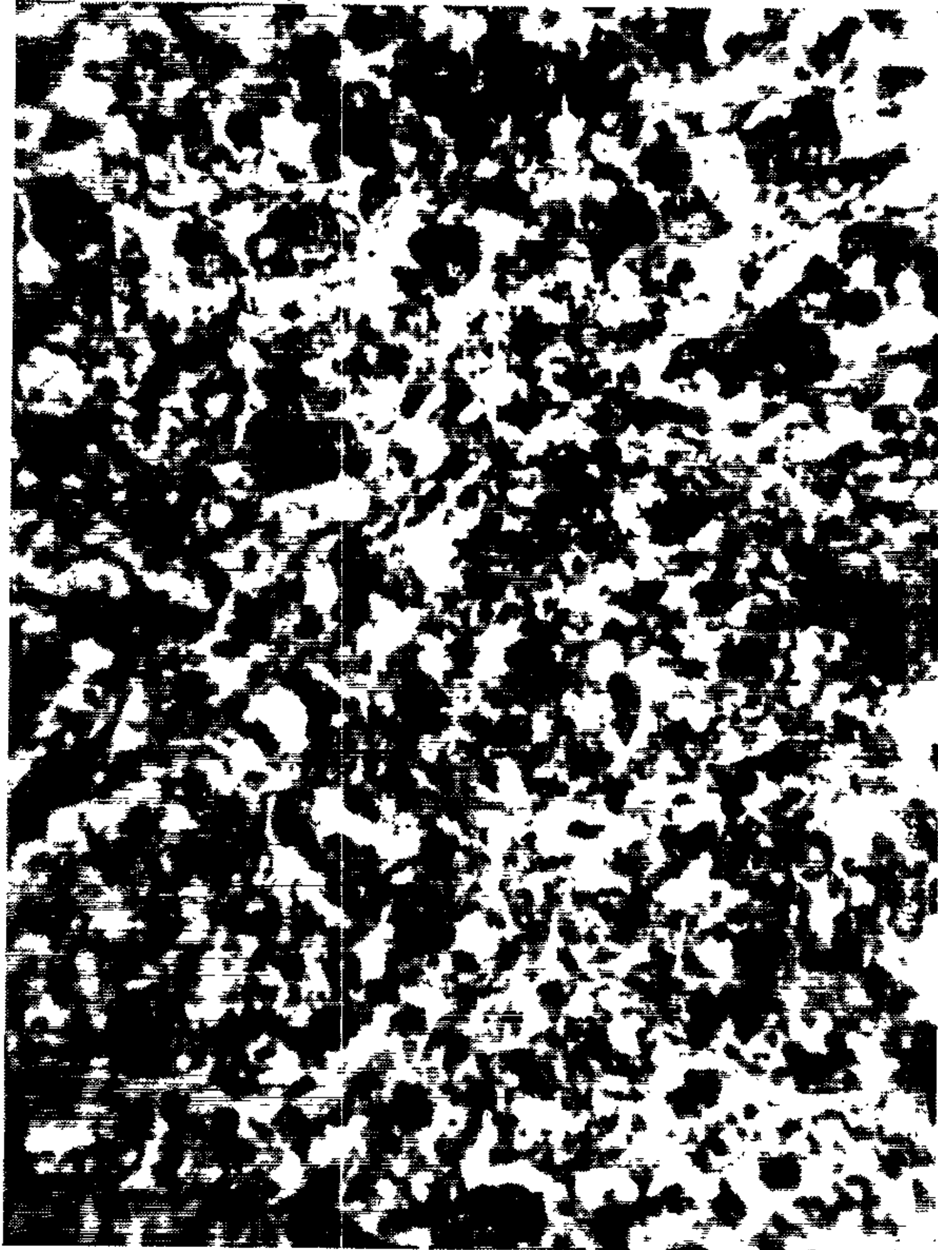


Photo 1 (G × 450).



Photo 2 (G × 450).

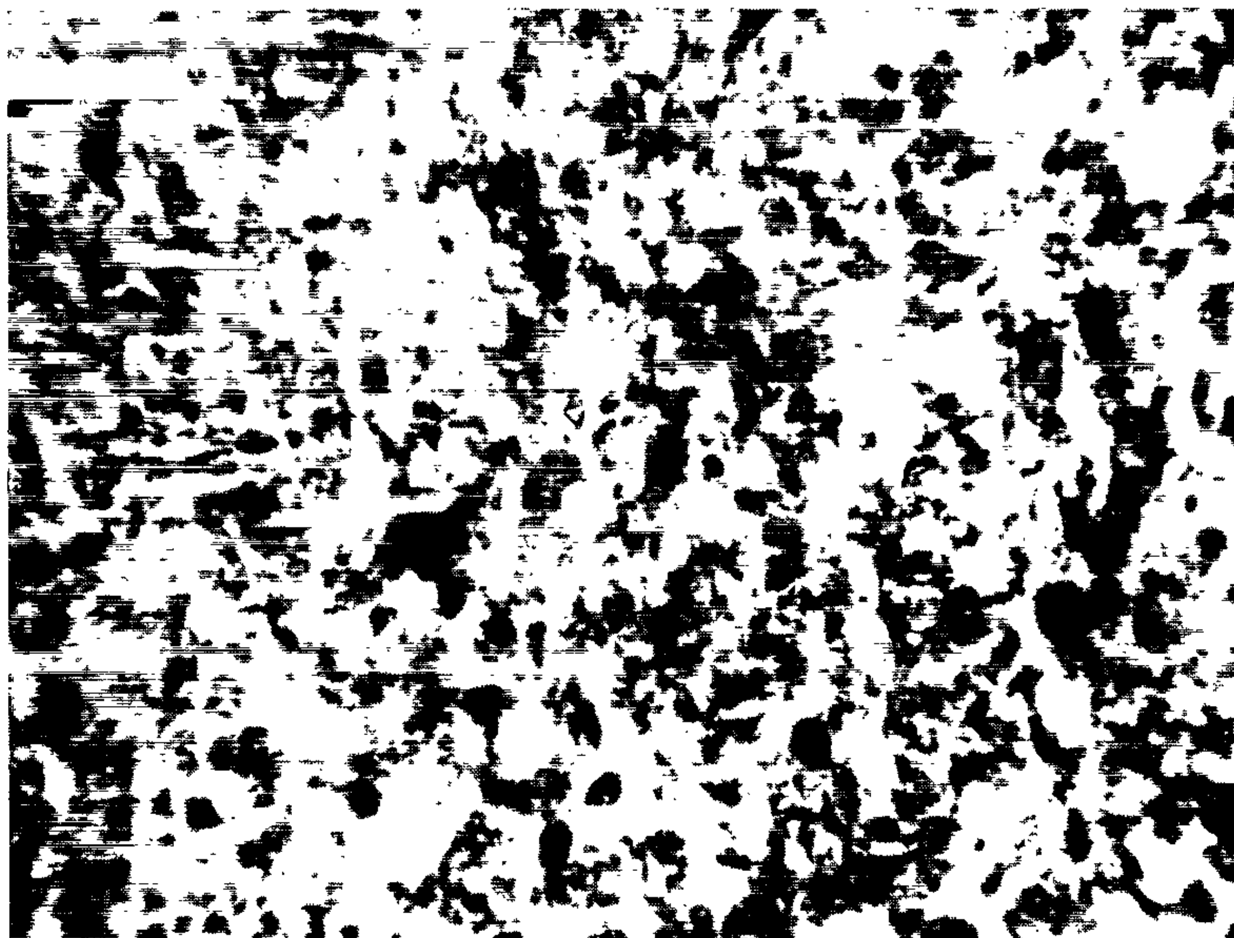


Photo 3 (G × 450).



Photo 4 (G × 400).



Photo 5 (G × 350).

Photo 3. — Rat ayant développé un arcome T_8 de Guérin, non traité par le cytostatique. Faible surcharge de neurosécrétion de la neurohypophyse.

Photo 4. — Même rat qu'aux photos 1 et 2. Groupe de neurones du noyau paraventriculaire colorés par la fuchsine-paraldéhyde. Prolongement cellulaires hypertrophiés chargés de neurosécrétats.

Photo 5. — Rat greffé de Sarcome T_8 de Guérin, traité par le cytostatique et n'ayant pas développé de cancer. Coloration par la fuschine-paraldéhyde. Groupe de neurones du noyau paraventriculaire.

Chez les rats porteurs de tumeur, bien qu'ils aient été traités par le cytostatique, l'hypophyse antérieure renfermait de grandes cellules claires, à noyaux bien isolés dans un cytoplasme abondant, mais peu coloré; les cellules chromophiles étaient nombreuses, les acidophiles petites, à cytoplasme condensé et fortement coloré. Les éléments basophiles en assez grand nombre, moindre cependant que chez certains rats traités par le produit cytostatique et indemnes de tumeurs, étaient de forte taille, dilatés, à cytoplasme granuleux bien coloré. Une fibrose s'était développée.

Les phénomènes les plus frappants s'observent dans l'hypophyse postérieure des rats étudiés : on y remarque une surcharge considérable en substances colorables par la fuchsine-paraldéhyde; les noyaux cellulaires sont difficilement discernables, noyés parmi ces masses colorées rassemblées en mottes arrondies, de volume varié, les unes petites, mais d'autres énormes qu'illustre la photographie ci-jointe (*photos* 1 et 2). Cette surcharge en substance colorable par la fuchsine-paraldéhyde ne peut guère être rapportée à la cancérisation, puisqu'elle est aussi importante chez les rats qui n'ont pas présenté de tumeur, que chez les rats qui ont développé un cancer.

Nous avons tenté une contre-épreuve en colorant de la même manière l'hypophyse de rats qui ont également reçu une greffe de sarcome T_8 de Guérin, sans avoir subi aucun traitement. Ces rats ont été sacrifiés dans les mêmes conditions que précédemment. Leur neurohypophyse ne renfermait que peu de matériel colorable par la fuchsine-paraldéhyde (*photo* 3).

La remarquable infiltration de toute la neurohypophyse des rats traités par le cyclophosphamide ne peut donc être attribuée qu'à une action particulière de ce produit. Nous avons, en conséquence, traité les cerveaux, qui avaient été prélevés et fixés avec le mélange de Bouin, par la fuchsine-paraldéhyde en vue de l'examen des noyaux hypothalamiques. Il nous paraît que les noyaux paraventriculaires hypothalamiques des rats sans tumeur développée ainsi que ceux des rats présentant une tumeur évidente, soumis, les uns comme les autres à un traitement par l'ester phosphamidique de moutarde azotée, sont autrement et plus fortement chargés en substance colorable par la fuchsine-paraldéhyde que ceux des rats porteurs de tumeur, non traités par l'agent cytostatique. Les neurones eux-mêmes sont ici fortement et largement mis en évidence et présentent un gros noyau avec nucléole bien visible, dans un cytoplasme généralement semé d'un très

dense, mais extrêmement fin piqueté de grains colorés, qui leur confèrent une teinte mauve plus ou moins intense. Ce que nous remarquons de plus et qui est peut-être en rapport avec le traitement par le cyclophosphamide, c'est une accentuation des prolongements cellulaires, dendrites comme axones, sous un aspect variqueux très spécial dont nous donnons deux images (*photos* 4 et 5).

L'abondante neurosécrétion observée dans les neurones paraventriculaires, aussi bien dans les prolongements cellulaires que dans les corps mêmes des neurones, ne doit pas être sans relation avec la remarquable surcharge que nous décrivons plus haut des neurohypophyses en substance colorable par la fuchsine-paraldéhyde.

L'ester phosphamidique de moutarde azotée paraît donc provoquer, soit une activité accrue de la sécrétion des neurones des noyaux paraventriculaires hypothalamiques qui aboutit à la surcharge impressionnante de la neurohypophyse, soit un ralentissement ou un arrêt des processus d'utilisation, sinon d'élimination, des produits neurosécrétés. De toute façon, l'intervention des moutardes azotées au niveau neurohypophysaire peut être retenue pour l'interprétation de leur action anticancéreuse.

(*) Séance du 20 mai 1963.

(1) Cyclophosphamide : Le N, N-bis-(β-chloréthyl)-N', O-propylène phosphoramide.

(2) De très nombreux travaux ont été consacrés à ce produit; on trouvera l'essentiel de la bibliographie dans les publications suivantes : N. Brock, *Arzneimittel-Forschung*, 7, 1957, p. 727-735 et 8, 1958, p. 1-9; N. Brock, H. Wilmanns, *Dtsch. med. WSchr.*, 83, 1958, p. 453-459; P. Lamarque, Cl. Romieu, J. Gary-Bobo, H. Pourquier, H. Pujol, J. Belotte, J. Dossa, Cl. Jaffiol et J. L. Lamarque, *Semaine des Hopitaux*, 9, 1961, p. 839-840; M. Plauchu, J. Dalmais, L. Bussy, R. Tete et Mlle C. Pinet, *Lyon Médical*, 2, 1962, p. 1-23; R. Truhaut, *Gaz. méd. Fr.*, 66, 1959, p. 1933-1939; R. Truhaut, M. Boiron, G. Brule, M. Thomas et A. Pierart, *Chemotherapia*, 1, 1960, p. 137-161.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie, Laboratoire de Zoologie* et *Parasitologie, Tours,* et *Fondation Métadier, Centre de Recherches contre le Cancer.*)

CANCÉROLOGIE. — *Interférence entre les virus d'herpès et de polyome chez le Hamster adulte* in vivo. Note (*) de M. **Georges Barski**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les hamsters adultes en cours d'infection herpétique, provoquée par inoculation intrapéritonéale de ce virus, résistent dans leur presque totalité aux conséquences pathologiques majeures d'une surinfection avec le virus de polyome inoculé 24 à 48 h plus tard par la même voie.

Dans un travail précédent [1], nous avons démontré que des cultures de cellules de souris *in vitro* en infection latente avec le virus du polyome résistaient dans une large mesure à une surinfection avec le virus d'herpès. De plus, nous avons trouvé qu'un facteur inhibiteur de type interférone, élaboré dans ces cultures, pouvait jouer un rôle déterminant dans le phénomène d'interférence. Ces observations ont été récemment confirmées et élargies par Glasgow et Habel [2].

A la suite de ces constatations, nous avons voulu rechercher un éventuel antagonisme entre les deux infections virales en cause, non plus *in vitro* mais *in vivo*. Dans ce but, nous avons étudié les réactions des hamsters, préalablement infectés avec le virus d'herpès à une surinfection avec le polyome.

Dans des publications antérieures [3], nous avons démontré que les hamsters adultes, inoculés par voie intrapéritonéale avec 500 ou plus unités hémaglutinantes (uHA) de virus du polyome, développent régulièrement des lésions hémangiomateuses et hémorragiques de localisation surtout hépatique, mais aussi pulmonaire et rénale entraînant fréquemment la mort de l'animal par hémorragie foudroyante.

Les expériences que nous rapportons ici ont été conduites sur des hamsters de 3 à 5 mois d'âge, des deux sexes, inoculés uniformément par voie intrapéritonéale avec environ 2 000 uHA de virus du polyome de la souche clonale H^+ [4]. La souche de virus d'herpès utilisée était celle de l'Institut Pasteur adaptée en cultures cellulaires *in vitro* depuis 1953 [5].

En confirmation des données précédentes, une proportion élevée d'animaux inoculés avec le polyome (31 sur 42 survivants au-delà de la deuxième semaine après inoculation) présentaient vers le troisième ou le quatrième mois, des lésions hémangiomateuses du foie, accompagnées (dans 11 cas) de lésions semblables du poumon. Ces lésions ont entraîné dans 24 cas sur le total de 42 une mort par hémorragie foudroyante.

Cependant, chez les animaux préinoculés 24 h avant le polyome et par la même voie avec 10^4 à $10^{4,5}$ DI_{50} de virus d'herpès nous avons observé une protection quasi complète contre le syndrome hémangiomateux et

hémorragique de polyome. Ainsi, au cours de trois expériences indépendantes, sur le nombre total de 31 hamsters inoculés avec les deux virus et survivant au-delà de la deuxième semaine après infection, un seul a présenté des lésions hépatiques spécifiques de polyome et aucun des lésions pulmonaires. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau.

TABLEAU I.

		Survivants 15 jours ou plus.	Lésions d'hémangiome. Foie.	Lésions d'hémangiome. Poumon.	Morts par hémorragie
Inoculés avec virus de polyome seul.	Expérience III	18	13/18	5/18	13/18
	» IV......	16	12/16	3/16	8/16
	» V......	8	6/8	3/8	3/8
	TOTAL.........	42	31/32	11/42	24/42
Préinoculés avec herpès 24 h avant le polyome.	Expérience III	10	1/10	0/10	1/10
	» IV......	13	0/10	0/13	0/13
	« V......	8	0/8	0/8	0/8
	TOTAL.........	31	1/31	0/31	1/31

Le virus d'herpès inoculé seul aux mêmes doses par voie intrapéritonéale a été, dans l'ensemble, bien supporté par les hamsters. Le virus persistait en se multipliant pendant au moins 48 h dans le liquide péritonéal d'où on a pu l'isoler facilement. Plus tard, il se manifestait parfois par des symptômes encéphalitiques entraînant la mort de huit animaux sur le total de 52 inoculés.

Chez des animaux qui ont reçu 24 h après le virus d'herpès, une inoculation du virus de polyome, l'incidence d'encéphalite herpétique était plus élevée (15 sur 51).

Il est ainsi apparu que la surinfection avec le virus de polyome ne diminuait en rien les manifestations de l'infection herpétique, bien au contraire elle semblait l'aggraver. La protection jouait cependant pleinement dans le sens inverse en diminuant les risques par virus de polyome chez des animaux inoculés avec ce dernier en cours d'infection herpétique.

Ajoutons que chez les hamsters ayant reçu les deux inoculations virales à 24 h d'intervalle, nous avons décelé dans tous les cas examinés la présence d'anticorps spécifiques antiherpès ainsi que antipolyome, ces derniers, cependant, à des taux en moyenne plus bas que ceux des hamsters ayant reçu le virus de polyome seul.

Lorsque l'inoculation du virus de polyome suivait l'herpès non plus de 24 mais de 48 à 72 h, sur 12 animaux survivants deux seulement présentaient des lésions de polyome. En revanche, si ce délai s'étendait à 7 jours ou plus, sur le nombre total de 20 survivants, 10 présentaient des lésions de polyome.

Dans une autre expérience, le virus d'herpès administré 24 h avant le polyome a été préalablement inactivé par rayonnement ultraviolet. Malgré le petit nombre d'animaux dans ce groupe (huit hamsters survivants), le chiffre de cinq animaux présentant des lésions spécifiques de polyome semble significatif et laisse supposer que le virus herpétique inactivé perd son pouvoir protecteur ou interférant vis-à-vis du polyome.

Conclusions. — L'inoculation du virus d'herpès aux hamsters adultes par voie intrapéritonéale entraîne un processus infectieux qui se traduit par la présence et la persistance du virus actif dans le péritoine pendant au moins 48 h, suivie d'apparition d'anticorps sériques. Quelques cas d'encéphalite se produisent dans les 15 jours après inoculation, mais chez la grande majorité d'animaux l'infection demeure asymptomatique.

Il ressort clairement de nos expériences que les animaux en cours d'infection herpétique deviennent relativement réfractaires vis-à-vis d'une surinfection avec le virus du polyome inoculé par la même voie. Cet état de résistance se traduit par l'absence pratiquement totale de manifestation pathologique majeure de polyome chez le Hamster adulte que sont les hémangiomes du foie qui apparaissent chez 74 % des hamsters témoins inoculés avec le virus de polyome seul.

La nature de l'interférence entre ces deux infections doit encore être éclaircie. Elle n'est certainement pas due à un mécanisme d'immunité croisée entre l'herpès et le polyome puisque, de toute façon, elle intervient dans la période de 48 h après infection herpétique, par conséquent, à un moment où les anticorps spécifiques ne peuvent encore jouer aucun rôle protecteur.

Dans l'explication d'interférence entre ces deux virus *in vitro* démontrée précédemment [(1), (2)], nous avons envisagé l'hypothèse d'intervention possible des substances de type interferone fabriquées par les cellules infectées en latence. La situation dans le cas d'infection double, par les virus d'herpès et de polyome chez l'animal est différente, notamment, parce que le virus d'herpès manifeste *in vivo* beaucoup plus que *in vitro* la tendance de se maintenir comme infection latente, non cytolytique. Ceci pourrait expliquer l'efficacité particulière de son interférence vis-à-vis de surinfection avec le virus de polyome chez l'animal.

Ainsi, nous venons de faire la démonstration d'une protection que peut fournir à l'organisme animal une infection asymptomatique par virus pathogène contre une surinfection par agent oncogène.

Il est facile d'imaginer quel rôle peut jouer ce phénomène dans l'épidémiologie des tumeurs malignes ayant une étiologie virale. On peut, en effet, supposer qu'une des raisons d'inconstance de résultats d'infection par virus cancérogènes peut provenir de la diversité de conjoncture infectieuse au moment où se produit le premier contact de l'organisme

avec de tels virus. Ce contact a lieu, comme on peut le supposer, surtout dans la période postnatale au moment où l'organisme animal est assailli, comme nous le savons actuellement, par de très nombreuses et diverses infections virales, souvent asymptomatiques, mais pouvant jouer un rôle déterminant comme facteurs d'interférence.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) G. Barski et F. Cornefert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 28, 1962, p. 823-843.
(2) L. A. Glasgow et K. Habel, *Virology*, 19, 1963, p. 328-339.
(3) G. Barski, Z. Chlap, T. Gotlieb-Stematsky et M. Charlier, *Bull. Français du Cancer*, 48, 1961, p. 317-330; G. Barski, Z. Chlap, T. Gotlieb-Stematsky et M. Charlier, *Nature*, 193, 1962, p. 298-299.
(4) T. Gotlieb-Stematsky et S. Levinton, *Brit. J. Exp. Path.*, 41, 1960, p. 507-519.
(5) G. Barski, M. Lamy et P. Lépine, *Ann. Inst. Past.*, 89, 1955, p. 415-427.

(*Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1963.
(*Suite.*)

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Kola S. M. Kirov. *Schiste à cyanite de la chimie des Keivy. Structure géologique, schistes cristallins et minerais de cyanite*, par IGOR V. BEL'KOV. Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Studii de aerodinamica hipersustentatiei (Zborul cu decolare si aterizare scurtă sau la verticala), de N. N. PATRAULEA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Culturi de celule în inframicrobiologie, de ION ADERCA si MARIUS IANCONESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Pseudartrozele, de AL. RĂDULESCU, D. K. IAZIKOV si ANDREI VOINEA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Viata si opera lui Toma Ionescu, de I. FĂGĂRĂŞANU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Contribution à la théorie de la conduction nerveuse et de la contraction musculaire à l'aide des méthodes de la mécanique ondulatoire, par ANDRÉE GOUDOT. Extrait du *Cahier de Physique*, n° 144, 1962; 1 fasc. 24 cm.

List of publications by the members of the European tissue culture club and their co-workers, september 1961-october 1962; 1 fasc. 25 cm.

Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application. Vol. X. *Cyclisations* (*suite*), par JEAN MATHIEU, ANDRÉ ALLAIS et JACQUES VALS. Préface de M. CHARLES DUFRAISSE. Paris, Masson, 1962; 1 vol. 22 cm.

Hommage au Professeur Bouligand à la mémoire de notre cher Doyen J. Pérès. Paris, Institut Henri Poincaré, 17 juin 1962; 1 fasc. 23 cm.

Microphénomènes en Géométrie différentielle d'un R^3, par GEORGES BOULIGAND, in *Celebrazioni Archimedee del secolo XX*, Siracusa, 11-16 aprile 1961. Vol. I; 1 fasc. 24 cm.

Sur un type de problème singulier au sein d'un groupement, par GEORGES BOULIGAND, in *Annali di Matematica pura ed applicata*, IV, Vol. LX, 1963; 1 fasc. 28 cm.

Traité de Physique théorique et de Physique mathématique. XXI. *Étude critique des bases de l'interprétation actuelle de la mécanique ondulatoire*, par LOUIS DE BROGLIE. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Cours de Chimie. *Chimie organique*, par HENRI NORMANT. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Marcel Delépine).

Pacific science association. *Report to the Pacific science council*, April 1962 through March 1963. Honolulu, Bernice P. Bishop Museum, 1963; 1 mém. multicopié 28 cm.

Korpuskularphotographie IV, von H. FRIESER und G. HEIMANN. München, Institut für Wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule München, 1963; 1 vol. 21 cm.

Académie des Sciences du Turkmenistan. Jardin botanique. *Culture du citron au Turkmenistan*, par IA. I. KOZLOV. Achkhabad, 1963; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de Géologie. *Stratigraphie et ammonites des dépôts jurassiques supérieurs du Tuarkyr*, par KOURBAN AMANNIJAZOV. Achkhabad, 1962; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Hydratation catalytique sélective des composés organiques du soufre*, par VLADIMIR N. PERTCHENKO et SEMEN ROMANOVITCH SERGIENKO. Achkhabad, 1962; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. Institut de constructions antiséismologiques. *Sur les décolorations salines sur la brique et mesures de lutte contre elles*, par ANTONINA F. KOVALENKO. Achkhabad, 1962; 1 fasc. 21 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut de Biologie marine de Mourmansk. Filiale de Kola au nom de S. M. Kirov. *Chimie du varech*, par GEORGIÏ K. BARACHKOV. Moscou, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. Section de Sibérie. Institut d'Énergétique. *Application du conducteur de chaleur solide dans le schéma de la cokéfaction continue du charbon dans le bassin d'Irkouts*, par A. L. PEREPELITSA et H. Z. GOUSEV. Moscou, 1963; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Id. Filiale d'Extrême-Orient Komarov. *Résumé des Comptes rendus de la Ve conférence scientifique des Jeunes spécialistes.* Vladivostok, 1962; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Id. *Résection des poumons dans la tuberculose*, par M. I. PEREL'MAN. Novosibirsk, 1962; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Influence de la glace sur la construction industrielle*, par KONSTANTIN N. KORJAVIN, Novosibirsk, 1962; 1 vol. 26,5 cm.

La genèse des appellations d'origine des vins, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Mâcon, Imprimerie Buguet-Comptour, 1963; 1 vol. 22 cm.

Physiologie et pathologie du système lymphoïde, par ALBERT POLICARD. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

Que sais-je ? *Le microscope électronique*, par PIERRE SELME. Paris, Presses universitaires de France, 1963; 1 vol. 17,5 cm (présenté par M. Pierre Lépine).

Biocytologia. *Survie et conservation biologique*, par JEAN-ANDRÉ THOMAS. *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, 1962. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

(A suivre.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 JUIN 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. **PIERRE TARDI** rend compte à l'Académie des réunions, qui se sont tenues du 3 au 14 juin à Varsovie, du Comité international des Recherches Spatiales (en anglais : Committee on Space Research, ou COSPAR).

Le COSPAR est un « Comité Spécial » créé par le Conseil International des Unions Scientifiques (auquel la France adhère par notre Académie), pour assurer une liaison efficace, concernant les Recherches spatiales, entre les diverses Unions Scientifiques internationales intéressées (Astronomie, Biochimie, Sciences biologiques, Chimie, Géodésie et Géophysique, Mathématiques, Mécanique théorique et appliquée, Physique, Sciences physiologiques et Union Radio-scientifique). Vingt nations font actuellement partie du COSPAR et trois autres sont en cours d'admission.

Le nombre des Français ayant participé aux travaux du COSPAR à Varsovie a été de 26, en y comprenant notre confrère Maurice Roy qui en est le Président en exercice et dont j'indique de suite qu'il a été réélu à l'unanimité à la présidence pour une période de trois ans, ce qui est un honneur pour notre pays.

Le rythme habituel des réunions scientifiques internationales de ce genre est normalement de trois ans. Mais, compte tenu des progrès sensationnels réalisés dans la Recherche spatiale (et dont nous trouvons des échos jusque dans la presse de ce jour), il a été décidé de tenir jusqu'à nouvel ordre des réunions annuelles.

Ces réunions ont un caractère particulier qu'il m'a paru intéressant de préciser devant vous.

Comme pour la plupart des organismes internationaux, le COSPAR comprend à la fois des Représentants des Unions Scientifiques (qui constituent son Comité Exécutif) et des Représentants des nations adhérentes. Leur ensemble constitue l'Assemblée Générale. Votre confiance m'a désigné il y a deux ans comme représentant permanent de la France et, à ce titre, j'ai assuré à Varsovie les fonctions de Chef de la Délégation française.

Mais, ce qui constitue le caractère particulier du COSPAR, c'est qu'il a deux tâches distinctes à remplir :

a. une tâche d'information générale, pour diffuser internationalement les travaux exécutés dans les différents pays (rapports nationaux) et les résultats obtenus (dans le domaine de la théorie comme dans le domaine de l'expérimentation) par un nombre de plus en plus considérable de chercheurs;

b. une tâche d'organisation et de coopération internationales effectives.

Aussi bien une réunion comme celle de Varsovie a-t-elle été subdivisée en trois parties, plus ou moins imbriquées les unes dans les autres, ce qui a pu donner aux personnes non initiées une impression (tout à fait fausse d'ailleurs) de complication un peu désordonnée.

Outre l'Assemblée Générale proprement dite, où ont été présentés les Rapports nationaux et où ont été pris des décisions, vœux et résolutions concernant l'organisation de la Recherche spatiale dans le monde, avait lieu un *Symposium* sur la Recherche spatiale, ouvert, sous certaines réserves, à tous les chercheurs. De très nombreuses communications y ont été présentées, groupées en dix sessions différentes, auxquelles il convient d'ajouter des réunions consacrées à la vie terrestre dans l'Espace, aux conditions biologiques d'une vie extra-terrestre et aux méthodes de détection d'une telle vie.

Mais la partie la plus efficace des réunions de Varsovie a été sans doute celle réservée aux réunions des *Groupes de Travail*, qui sont généralement des réunions restreintes, où sont précisées les conditions d'une coopération internationale effective. Ces groupes de travail, qui constituent l'ossature du COSPAR en font partie de *façon organique*. Ils étaient au nombre de 4 jusqu'en 1963 :

1. Observation et Télé-mesures concernant les satellites.

2. Travaux en liaison avec l'année internationale du Soleil Calme et questions annexes telles que les sondages par fusées.

3. Échange de données et publications. Système de veille et d'alerte (dit « Spacewarn »).

4. Définition d'une atmosphère de référence internationale.

Deux autres Groupes de Travail ont été créés à Varsovie.

La France est représentée (et de façon brillante) dans chacun de ces groupes et cela doit être souligné ici.

Enfin, je ne peux pas ne pas souligner combien les Français ayant participé aux travaux de la réunion de Varsovie ont été frappés par les immenses efforts réalisés par le peuple polonais pour la reconstruction de leur capitale qui, à la fin de la seconde guerre mondiale, s'est trouvée détruite à 85 %. Cette reconstruction est à peu près terminée de nos jours.

Je remets au Secrétariat en deux exemplaires le Rapport national présenté par la France aux réunions de Varsovie.

CORRESPONDANCE.

M. **Salomon Lefschetz**, élu Associé étranger, adresse ses remerciements à l'Académie.

Le Président de l'**Académie des sciences agricoles de Bulgarie** adresse les condoléances de cette Académie à l'occasion de la mort de M. **Gaston Ramon**.

M. **Werner Heisenberg**, Président de la **Fondation Alexander von Humboldt**, annonce que cette fondation accorde deux bourses à de jeunes savants étrangers en vue de leur perfectionnement scientifique dans les universités et les instituts de recherche de la République Fédérale Allemande. Il adresse un fascicule sur les *Buts et tâches de la fondation Alexander von Humboldt.*

L'Académie est informée :

— de la **Conférence internationale sur la physique des semi-conducteurs** qui aura lieu à Paris du 20 au 24 juillet 1964;

— du VIe **Congrès international de Biochimie** qui se réunira à New York du 26 juillet au 1er août 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Robert Courrier** une Note intitulée : *Pol Bouin, fils et petit-fils de vétérinaires*, parue dans la revue *Actualités et Culture vétérinaires;*

— par M. **Jean Lecomte** un fascicule intitulé : *Quelques documents inédits sur Gay-Lussac. Remarques sur son œuvre scientifique;*

— par M. **Marcel Delépine** un Ouvrage de M. Marc Julia intitulé : *Mécanismes électroniques en chimie organique*, dont il a écrit la *Préface;*

— par M. **Henri Humbert** un fascicule de la *Flore de Madagascar et des Comores*, intitulé : 189e famille. *Composées*, tome III dont il est l'auteur;

— par M. **Gaston Giraud** un Ouvrage contenant les *Discours prononcés le 3 novembre* 1961 à l'occasion de l'hommage qui lui a été rendu;

— par M. **Gavin de Beer**, 1° une Note intitulée : *Alexander Moritzi*; 2° une autre Note en collaboration avec M. William Stearn : *The identity of* Isopyrum aquilegioides *L.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° *Application de la désintégration* $^{132}\text{Te} \xrightarrow{\beta^-} {}^{132}\text{I}$ *à la préparation de molécules marquées*, par Jean-Pierre Adloff et Madeleine Adloff-Bacher [Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* [1]].

2° *Étude de la laque donnée par le thorium avec le sel trisodique de l'acide* p-*sulfophénylazochromotropique* (*SPADNS*). Ire partie : *Comportement en milieu chlorhydrique et recherche de sa composition moléculaire,* par Mlle SOLANGE FLEURY [Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* (2)].

3° VOJTECH FILKORN. *Pre-Dialectical Logic.*

4° Académie royale des sciences d'outre-mer (Bruxelles). *Livre blanc. Apport scientifique de la Belgique au développement de l'Afrique centrale.* Tomes I, II, III.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection de deux Membres non résidants en remplacement de MM. *Pol Bouin* et *Gaston Delépine*, décédés.

1° Remplacement de M. *Pol Bouin* :

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	62	61	60
	Nombre de suffrages.		
M. Jean Dufay	22	29	33
M. Pierre Dangeard	18	24	22
M. Max Mousseron	9	3	1
M. Henri Hermann	7	4	3
M. Henri Gaussen	6		
M. Henri Besairie		1	
M. Henri Heim de Balsac			1

2° Remplacement de M. *Gaston Delépine* :

Le nombre de votants étant 57 le scrutin donne les résultats suivants :

M. Albert Policard	obtient	29	suffrages
M. Henri Besairie	—	15	—
M. Henri Heim de Balsac	—	11	—
M. Henri Gaussen	—	1	—
M. Pierre Dangeard	—	1	—

MM. **JEAN DUFAY** et **ALBERT POLICARD** ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, sont proclamés élus.

Leur élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

L. B.

(1) 255, 1962, p. 304.

(2) 255, 1962, p. 2766.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Le paramètre de Grüneisen et les fréquences des oscillations thermiques qui ont lieu dans les cristaux cubiques formés par les métaux.* Note (*) de M. **Jean Laval.**

Le module de la dérivée moyenne ($d \operatorname{Log} \omega / d \operatorname{Log} V$) excède le paramètre γ de Grüneisen, et l'excès est particulièrement grand aux basses températures.

Soient β le coefficient de dilatation cubique, c la chaleur spécifique à volume constant, $\varkappa$ le module de compressibilité isotherme, et V le volume spécifique d'un milieu cristallin ayant une symétrie cubique, et soit ω la pulsation moyenne des oscillations thermiques qui ont lieu dans le même milieu. Grüneisen [1] trouve l'égalité

$$\frac{d \operatorname{Log} \omega}{d \operatorname{Log} V} = -\gamma \tag{1}$$

et

$$\gamma = \frac{\beta V}{c\varkappa}. \tag{2}$$

J'ai rapporté le paramètre γ au champ de forces du milieu cristallin; je ne retombe pas sur l'égalité (1) obtenue par Grüneisen.

Cette Note qui concerne seulement les cristaux métalliques, cubiques, a pour objet la relation qui lie le paramètre de Grüneisen, γ, à la dérivée moyenne ($d \operatorname{Log}\omega / d \operatorname{Log} V$). Je supposerai que les conditions suivantes sont remplies : 1° Les oscillations thermiques secondaires [2] restent négligeables; les oscillations fondamentales sont sensiblement indépendantes les unes des autres, et chacune d'elles conserve sensiblement la même énergie moyenne qu'un oscillateur harmonique de la même fréquence; 2° Les tensions thermiques secondaires [3] (celles qui sont proportionnelles aux puissances 4, 6, ... des amplitudes quadratiques moyennes prises par les oscillations fondamentales) restent aussi négligeables; 3° Les ions positifs qui entrent dans les cristaux métalliques, cubiques, sont unis par des forces de cohésion centrales, donc l'énergie potentielle du réseau formé par ces ions est analysable en composantes biatomiques (qui expriment chacune l'énergie potentielle mutuelle de deux ions).

Prenons les axes de coordonnées dirigés suivant les axes de symétrie quaternaire, et rapportons les translations $\mathbf{m}$ du réseau cristallin à trois vecteurs orthogonaux, $\mathbf{l}^1$, $\mathbf{l}^2$, $\mathbf{l}^3$, dirigés suivant les arêtes de la maille cubique, et de même longueur, l, que la demi-arête de cette maille :

$$\mathbf{m} = \sum_\alpha m_\alpha \mathbf{l}^\alpha \qquad (\alpha = 1, 2, 3).$$

Si le réseau est cubique centré, les nombres m_1, m_2, m_3, sont tous les trois pairs ou tous les trois impairs; si le réseau est cubique à faces centrées, ils sont tous les trois pairs, ou l'un d'eux est pair et les deux autres impairs (zéro comptant pour un nombre pair).

Cela posé, un cristal métallique, cubique, formé de N atomes est le siège de 3N oscillations fondamentales, toutes du genre acoustique :

$$A_{S\tau} c_{\alpha, S\tau} \cos 2\pi (\nu_{S\tau} t - \mathbf{Sm}); \qquad \sum_\alpha c^2_{\alpha, S\tau} = 1.$$

Ces 3N oscillations, qui sont progressives, se rapportent à N vecteurs d'onde fondamentaux, $\mathbf{S}$, chacun d'eux étant commun à trois oscillations rectilignes, orthogonales, qui ont des fréquences distinctes; ν_{S1}, ν_{S2}, ν_{S3}. Donc, pris comme indice, S court de 1 à N, et l'indice τ court de 1 à 3.

La tension thermique, isotrope, qui s'exerce dans les cristaux envisagés est fonction linéaire de facteurs $\xi_{S\tau}$, déterminés individuellement par une seule oscillation fondamentale ([4])

$$(4) \qquad \xi_{S\tau} = \frac{g_{S\tau}}{\mu \omega^2_{S\tau}};$$

$$(5) \qquad g_{S\tau} = -\left[\frac{1}{3}\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \sum_{a\gamma} D_a^{\gamma\alpha\beta} a_\gamma \sin^2 \pi \mathbf{Sa} - \frac{1}{2}\mathcal{C}_3 v \sigma^2 \varphi^2(\sigma)\left(\sum_\alpha q^\alpha c_\alpha\right)^2\right]_{S\tau};$$

$$(6) \qquad \mu\omega^2_{S\tau} = -\left[2\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \sum_a C_a^{\alpha\beta} \sin^2 \pi \mathbf{Sa} - \mathcal{C}_2 v \sigma^2 \varphi^2(\sigma)\left(\sum_\alpha q^\alpha c_\alpha\right)^2\right]_{S\tau}$$

$$(\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3; \mathbf{a} = \mathbf{m} - \mathbf{p}),$$

$\mathbf{p}$ étant, comme $\mathbf{m}$, une translation du réseau cristallin.

En outre, μ est la masse d'un atome, v le volume de la maille élémentaire et w^{mp} étant l'énergie potentielle mutuelle de deux ions en positions moyennes $\mathbf{m}$ et $\mathbf{p}$,

$$(7) \qquad C_a^{\alpha\beta} = -\left[\frac{\partial^2 w^{mp}}{\partial x_\alpha \, \partial x_\beta}\right]_{\mathbf{x}=\mathbf{a}}, \qquad D_a^{\gamma\alpha\beta} = \left[\frac{\partial^3 w^{mp}}{\partial x_\gamma \, \partial x_\alpha \, \partial x_\beta}\right]_{\mathbf{x}=\mathbf{a}}.$$

Les électrons de conductibilité forment un milieu qui a, comme un fluide, une compressibilité pure, c'est-à-dire fonction seulement de la condensation $\chi = -(dV/V)$. Et, pour un cristal dont le volume est $\mathcal{V}$, et l'énergie potentielle $\mathcal{W}$, l'agitation thermique éteinte (c'est-à-dire les atomes au repos sur leurs positions moyennes),

$$(8) \qquad \mathcal{C}_2 = \frac{1}{\mathcal{V}}\left[\frac{\partial^2 \mathcal{W}}{\partial \chi^2}\right]_{\chi=0}, \qquad \mathcal{C}_3 = \frac{1}{\mathcal{V}}\left[\frac{\partial^3 \mathcal{W}}{\partial \chi^3}\right]_{\chi=0}.$$

Enfin, q^1, q^2, q^3 sont les cosinus directeurs du vecteur d'onde,

$$\sigma = 2\pi|\mathbf{S}|, \qquad \varphi(\sigma) = 3\,\frac{\sin y - y\cos y}{y^3} \qquad (y = \sigma R),$$

et R est le rayon des atomes supposés sphériques ($4/3\,\pi R^3 = v$). La température absolue étant notée Θ, on a

$$(9) \qquad \left(\frac{\partial C_a^{\alpha\beta}}{\partial \chi}\right)_\Theta = \frac{1}{3}\sum_\gamma D_a^{\gamma\alpha\beta} a_\gamma, \qquad \left(\frac{\partial \mathcal{C}_2}{\partial \chi}\right)_\Theta = \mathcal{C}_3.$$

Un cristal, libre de toute contrainte, dont la température s'élève de Θ à $\Theta + d\Theta$, subit une dilatation

$$\frac{dV}{V} = \beta\, d\Theta, \tag{10}$$

laquelle imprime aux carrés des pulsations $\omega_{s\tau}$ une variation $d\omega_{s\tau}^2$, qui peut être résolue en deux composantes : une variation $(d\omega_{s\tau}^2)_V$ produite à volume constant par l'élévation de température $d\Theta$, une variation isotherme $(d\omega_{s\tau}^2)_\Theta$ produite à la température $\Theta + d\Theta$, par la dilatation dV/V.

On a

$$\left(\frac{d\omega_{s\tau}^2}{\omega_{s\tau}^2}\right)_V = -2\beta\zeta_{s\tau}\, d\Theta;$$

$$\zeta_{s\tau} = \frac{1}{\beta\mu}\left\{\frac{1}{\omega^2}\left[\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \sum_a \left(\frac{\partial C_a^{\alpha\beta}}{\partial\Theta}\right)_V \sin^2\pi\mathbf{Sa} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mathcal{C}_2}{\partial\Theta}\right)_V v\sigma^2\varphi^2(\sigma)\left(\sum_\alpha q^\alpha c_\alpha\right)^2\right]\right\}_{s\tau} \tag{11}$$

ou, puisque $d\Theta = (1/\beta)\,(dV/V)$,

$$\left(\frac{d\omega_{s\tau}}{\omega}\right)_V = -\zeta_{s\tau}\frac{dV}{V}. \tag{12}$$

Rapporté au volume v occupé par un atome dans le cristal à la température initiale Θ, et à la condensation produite par une oscillation fondamentale dans le milieu cristallin à cette même température, le coefficient de compressibilité, propre au gaz formé par les électrons de conductibilité, de grandeur $\mathcal{C}_2$ (8) à la température Θ, devient égal, à la température $\Theta + d\Theta$, la dilatation (dV/V) (10) accomplie, à

$$\mathcal{C}_2 + \left(\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\mathcal{C}_2}{\partial\Theta}\right)_V - \mathcal{C}_3\right)\frac{dV}{V}.$$

Et, le facteur $g_{s\tau}$ (5), puis le facteur $\xi_{s\tau}$ (4) pris en compte, on obtient

$$\left(\frac{d\omega_{s\tau}^2}{\omega_{s\tau}^2}\right)_\Theta = -\frac{2g_{s\tau}}{\mu\omega_{s\tau}^2}\frac{dV}{V} = -2\xi_{s\tau}\frac{dV}{V};$$

donc

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Log}\omega_{s\tau}}{\partial \operatorname{Log} V}\right)_\Theta = -\xi_{s\tau}. \tag{13}$$

Ainsi, au cours de la dilatation (dV/V) (10) qui se produit lorsque la température s'élève de Θ à $\Theta + d\Theta$, la variation totale d'une pulsation $\omega_{s\tau}$ est définie, compte tenu des égalités (12) et (13), par la dérivée totale

$$\frac{d\operatorname{Log}\omega_{s\tau}}{d\operatorname{Log}V} = -(\zeta + \xi)_{s\tau}. \tag{14}$$

Et, la moyenne (2) des 3N dérivées $(d \operatorname{Log}\omega_{s\tau}/d\operatorname{Log}V)$ a pour expression

$$\frac{d\operatorname{Log}\omega}{d\operatorname{Log}V} = -(\bar\zeta + \bar\xi). \tag{15}$$

où

$$(16)\qquad \bar{\zeta}=\frac{1}{3N}\sum_{s\tau}\zeta_{s\tau};\qquad \bar{\xi}=\frac{1}{3N}\sum_{s\tau}\xi_{s\tau}.$$

Quand la température du milieu cristallin s'élève, à volume constant, la plupart des dérivées $C_a^{\alpha\beta}$ (7) décroissent, en grandeur absolue, mais la dérivée $\mathcal{C}_2$ (8) croît probablement. Néanmoins, j'admettrai que le facteur $\bar{\zeta}$ (11)-(16) est positif. Car la contribution que les électrons de conductibilité apportent à la dilatation thermique globale est petite comparée à celle qui revient aux oscillations des ions positifs. D'autre part, tels que je les ai définis, les facteurs $g_{s\tau}$ (5) sont tous, ou presque tous, positifs. Donc le facteur $\bar{\xi}_{s\tau}$ (4)-(16) est aussi positif. Et il est beaucoup plus grand que le facteur $\bar{\zeta}$ (11)-(16). C'est surtout la dilatation proprement dite, (dV/V), c'est-à-dire l'écartement des atomes, qui fait varier les dérivées $C_a^{\alpha\beta}$ (7) et $\mathcal{C}_2$ (8), et non l'élévation correspondante de la température.

D'autre part, le paramètre, γ (2), de Grüneisen peut être formulé [5]

$$(17)\qquad \gamma=\frac{G}{(1+\rho)(1+r)},$$

où

$$(18)\qquad G=\frac{\sum_{s\tau}\xi_{s\tau}\mathcal{E}_{s\tau}}{\sum_{s\tau}\mathcal{E}_{s\tau}};\qquad \mathcal{E}_{s\tau}=\left(\frac{x^2\exp x}{(\exp x-1)^2}\right)_{s\tau};\qquad x_{s\tau}=\frac{h\nu_{s\tau}}{k\Theta};$$

$$(19)\qquad \rho=\frac{H\varkappa}{\mu^2 V};\qquad H=\frac{1}{N}\sum_{s\tau}\left\{\frac{g}{\omega^2}\left[W\left(1-\frac{d\,\mathrm{Log}\,g}{d\,\mathrm{Log}\,V}\right)+\hbar\omega\mathcal{F}\frac{d\,\mathrm{Log}\,\omega}{d\,\mathrm{Log}\,V}\right]\right\}_{s\tau};$$

$$W_{s\tau}=\left(\frac{h\nu}{2}\coth\frac{x}{2}\right)_{s\tau};\qquad \mathcal{F}_{s\tau}=\frac{1}{2}+\left[\frac{\exp x(1+x)-1}{(\exp x-1)^2}\right]_{s\tau};$$

enfin

$$(20)\qquad r=\frac{c_e+c_m+c_n}{c_0},$$

c_0, c_e, c_m, c_n, étant les chaleurs spécifiques à volume constant qui reviennent respectivement aux oscillations fondamentales (3), aux électrons de conductibilité, au magnétisme des atomes, et aux noyaux des atomes. Quand la température s'élève à partir du zéro absolu, le rapport ρ (19) diminue d'abord, puis augmente, et, pour un cristal qui fond à la température Θ_F, il atteint à la température $\Theta_F/2$ quelques centièmes (0,04 environ pour les cristaux de cuivre).

Du zéro absolu de la température au point de fusion, Θ_F, les facteurs individuels, $\zeta_{s\tau}$ (11), $\xi_{s\tau}$ (4), et les facteurs moyens, $\bar{\zeta}$, $\bar{\xi}$ (16) restent à peu près constants (à quelques centièmes près) [[5], [6]]; donc, dans le même intervalle de température, la dérivée moyenne $(d\,\mathrm{Log}\,\omega/d\,\mathrm{Log}\,\varphi)$ (1)-(15) ne

varie que faiblement. Toute autre est la variation du paramètre γ de Grüneisen avec la température [(5), (7)].

Quand la température s'abaisse au-dessous de $\Theta_F/4$, le paramètre γ décroît, et, hors des cas exceptionnels, en raison de la chaleur spécifique électronique il s'annule au zéro absolu. En conséquence, quand la température s'élève, à partir du zéro absolu, jusqu'à $\Theta_F/4$, la différence positive, $|d\,\text{Log}\,\omega/d\text{Log}\,V| - \gamma$, diminue constamment. Aux températures moyennes, de $\Theta_F/4$ à $3\,\Theta_F/4$, le paramètre γ reste approximativement constant; car les fonctions d'Einstein $\mathcal{E}_{s\tau}$ (18) étant toutes à peine inférieures à l'unité, sont de la sorte à peu près égales, et, sauf pour les cristaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques, le rapport r (20) reste très petit par rapport à l'unité; donc, on a

$$\gamma \simeq \frac{\bar{\xi}}{1+\rho}$$

et

$$\left|\frac{d\text{Log}\,\omega}{d\text{Log}\,V}\right| - \gamma \simeq \bar{\zeta} + \bar{\xi}\left(\frac{\rho}{1+\rho}\right).$$

Ainsi, aux températures moyennes, la différence relative entre le module de la dérivée (d Logω/d Log V) et le paramètre γ devient faible (probablement de l'ordre de 10^{-1}).

Ces conclusions découlent d'hypothèses qui ne sont pas strictement conformes aux faits. Mais le désaccord n'est pas tel qu'il affecte d'une erreur grave les estimations que j'ai faites de la dérivée (dLogω/dLogV) (15) et du paramètre γ (17) de Grüneisen. D'ailleurs, sans changer de méthode, mais en faisant état des forces de cohésion véritables entre les ions positifs engagés dans les cristaux métalliques, et en prenant en compte les oscillations et les tensions secondaires, il est possible d'obtenir des résultats plus précis.

L'étude théorique des tensions thermiques qui ont lieu dans les cristaux semblables au diamant, constitués par des atomes tous de la même sorte mais qui forment deux réseaux, révèlent aussi, qu'aux basses températures, le module de la dérivée moyenne (d Logω/d Log V) excède fortement le paramètre γ de Grüneisen, surtout pour les cristaux de silicium (8) dont le paramètre de Grüneisen reste négatif entre le zéro absolu et 120°K.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) E. GRÜNEISEN, *Handbuch der Physik*, 10, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1926, p. 1.

(2) J. LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 1 et 449.

(3) J. LAVAL, *Ibid.*, 20, 1959, p. 577.

(4) J. LAVAL, *Ibid.*, 24, 1963, p. 1 et 113.

(5) J. LAVAL, *Ibid.*, 22, 1961, p. 451, 465, 737 et 783.

(6) J. LAVAL, *Ibid.*, 24, 1963, p. 1 et 113.

(7) J. LAVAL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2495.

(8) GIBBONS, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 136.

(11, *place Marcelin-Berthelot, Paris 5e*.)

CANCÉROLOGIE. — *Inhibition, par l'o-p'-dichlorodiphényldichloroéthane, de l'action cancérogène du jaune de beurre chez le Rat.* Note (*) de M. **Antoine Lacassagne** et Mme **Lucienne Hurst.**

1. Dans des publications antérieures [(7), (8)], nous avons indiqué les raisons d'admettre un rôle joué par la glande corticosurrénale dans la cancérisation expérimentale du foie par le *p*-diméthylaminoazobenzène (DAB). Dans la dernière de ces Notes relative à des recherches chez le Rat sauvage (*Rattus norvegicus* Lin.), nous annoncions que nous avions commencé des expériences associant l'administration de DAB avec celle d'inhibiteurs non hormonaux du fonctionnement de la corticosurrénale.

Comparativement, trois drogues ont été essayées sur des rats albinos Wistar : *a.* la dexaméthasone, qui s'est montrée extrêmement toxique à très faibles doses, tuant tous les animaux (36) en moins d'un mois; *b.* la métopirone (SU-4885), avec laquelle les premiers essais ont donné une inhibition relative; *c.* l'*o-p'*-DDD qui, dès la première expérience ci-dessous rapportée, a fourni un remarquable résultat.

2. L'action atrophiante de l'insecticide DDD (dichlorodiphényldichloroéthane), portant sur les zones fasciculée et réticulée du cortex chez le Chien, fut découverte en 1949 par Nelson et Woodard. Brown (1953) admit que, chez le Rat, ce changement anatomique ne se manifeste pas, mais que le toxique entraîne néanmoins certaines altérations fonctionnelles. Les avis furent divergents parmi les expérimentateurs ultérieurs, les uns ayant observé l'hypertrophie du cortex, d'autres son atrophie, d'autres encore, l'absence d'effet sur la surrénale chez les rats recevant du DDD. Ces contradictions furent expliquées lorsque Cuteo et Brown établirent que le produit actif, contenu dans le DDD commercial, est l'isomère *ortho*, représentant environ 10 %, alors que le *p-p*-DDD est inactif.

3. Nous avons commencé nos essais avec l'*o-p'*-DDD sur un premier lot de sept rats mâles Wistar, pesant de 380 à 452 g, avec le projet de les sacrifier successivement à des intervalles correspondant aux stades évolutifs caractéristiques, qui aboutissent à la cancérisation du foie dans nos conditions expérimentales habituelles. Les boulettes alimentaires, préparées selon notre formule de régime partiellement carencé en protéines et en riboflavine (3) contenaient 0,6 g de DAB et 0,6 g d'*o-p'*-DDD par kilogramme; soit, approximativement, une absorption quotidienne de 6 à 8 mg de chacun de ces deux produits. Six animaux furent sacrifiés après des durées d'expérience de 7, 17, 31, 94, 147 et 208 jours. Surpris de constater que ni l'aspect macroscopique ni la structure histologique du

foie n'étaient sensiblement altérés chez aucun de ces rats, le 7[e] fut conservé jusqu'à ce que, considérant l'expérience désormais suffisamment démonstrative, nous le sacrifiâmes après 330 jours d'un traitement constant au DAB. Il était alors en pleine santé apparente; son poids, de 420 g au début de l'expérience, atteignait 520 g.

4. Le protocole de nos constatations peut être sommairement résumé comme suit :

a. l'état général est peu touché; on enregistre une faible perte pondérale dans les premières semaines de l'expérience, attribuable surtout à la répugnance des animaux à consommer l'unique alimentation dont ils disposent; leur poids remonte ultérieurement et dépasse son taux initial, à une période où celui des rats traités par le DAB seul est réduit de moitié;

b. il se produit, en effet, une augmentation générale de tissu adipeux : sous-cutané, péritonéal, viscéral; ce qui explique un certain degré d'augmentation du volume du foie;

c. les coupes de tissu hépatique ne montrent pas, à l'examen microscopique, les lésions consécutives à l'intoxication chronique par le jaune de beurre : ni prolifération de néocanalicules biliaires, ni destruction des lobules, ni cholangiectasie, ni cirrhose. La seule altération apparente (que le régime carencé est à lui seul capable de produire) est la surcharge graisseuse des hépatocytes; d'abord discrète et disséminée, elle s'étend à la moitié centrale des lobules après trois mois; après 208 jours d'intoxication, elle n'épargnait que quelques couches de cellules périphériques. Mais, chez le sacrifié à 330 jours, la stéatose avait beaucoup diminué; le volume inégal des hépatocytes, parmi lesquels de fréquentes formes binucléées, semble indiquer une tendance à la régénération; quelques éléments disséminés présentent un noyau volumineux, à gros nucléole acidophile;

d. comme l'avait prévu Brown (1960), l'emploi d'un produit pur devait départager les avis concernant l'action sur la surrénale. En effet, Huggins et Morii virent qu'après l'administration d'une unique dose sublétale d'*o-p'*-DDD à des rats, on pouvait reconnaître des foyers minimes d'hémorragie et de nécrose dans les couches internes du cortex.

Dans nos conditions expérimentales, l'atteinte de la glande surrénale est nette. Elle consiste en une diminution du poids d'environ 1/3 à 1/2 de celui obtenu chez des animaux traités pendant la même durée par DAB seul (celui-ci n'entraîne pas de changement par comparaison avec des animaux normaux). Examinées au microscope, après préparation par les techniques courantes, les coupes montrent des lésions du cortex, discrètes parce que n'intéressant pas l'ensemble d'une zone, mais seulement des parcelles disséminées. Ce sont de petits foyers, frappant préférentiellement, d'une part la réticulée, d'autre part la zone fasciculée à proximité de la glomérulaire (les cellules de celles-ci étant d'ailleurs souvent atrophiées).

Simple congestion au niveau de la réticulée le 7e jour, les lésions étaient assez étendues après 17 jours, intéressant surtout la fasciculée. Elles consistent en fonte cytoplasmique avec disparition des limites cellulaires et pycnose des noyaux disséminés dans un magma. Ultérieurement, ces foyers restent isolés et tendent même à diminuer en nombre et en étendue. Cela laisse à penser qu'il s'agirait de lésions successives et passagères, ayant tendance à se réparer; des coupes en séries et des techniques convergentes seraient nécessaires pour s'en assurer.

e. La spermatogenèse restait active et complète chez le rat de 208 jours; mais irrégulière selon les tubes séminaux chez celui de 330 jours.

Conclusions. — De même que l'hypophysectomie ou l'adrénalectomie, l'administration d'*o-p'*-DDD empêche l'apparition des lésions que provoque, dans le foie, l'intoxication par le DAB et — conséquemment — la cancérisation de cet organe. Comme, dans certaines conditions on obtient aussi une diminution de l'action toxique du DAB par l'administration d'hydrocortisone ou de désoxycorticostérone, le mécanisme de cette action [soit directe, soit indirecte par l'intermédiaire de l'hypophyse et peut-être de l'hypothalamus (6)] reste indéterminé.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) J. H. U. Brown, *Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 83, 1953, p. 59.
(2) J. H. U. Brown, *Nature*, 187, 1960, p. 985.
(3) L. Corre, P. L. Mariani et R. Reverdin, *Bull. Assoc. Étude Cancer*, 38, 1951, p. 144.
(4) C. Cueto et J. H. U. Brown, *Endocrinol.*, 62, 1958, p. 326.
(5) C. Huggins et S. Morii, *J. exper. Med.*, 114, 1961, p. 741.
(6) A. Lacassagne, *Presse Méd.*, 69, 1961, p. 2285.
(7) A. Lacassagne et L. Hurst, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 24.
(8) A. Lacassagne, L. Hurst et A. J. Rosenberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 903.
(9) A. A. Nelson et G. Woodard, *Arch. of Pathol.*, 48, 1949, p. 387.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Équivalences et homomorphismes des demi-hypergroupes.*

Note (*) de M. **Maurice Koskas**, présentée par M. Gaston Julia.

Après avoir défini les structures de demi-hypergroupes et d'hypergroupes, on étudie la régularité des équivalences, et les notions d'homomorphismes qu'on peut introduire.

1. Définitions générales, exemples.

Définition. — On appelle *demi-hypergroupe* un ensemble H, muni d'une loi de composition qui associe à tout couple (x, y) d'éléments de H, un complexe de H, noté $x \star y$, et tel qu'on ait

$$\forall x, y, z \in \mathrm{H}: \quad x \star (y \star z) = (x \star y) \star z.$$

Rappelons qu'un demi-hypergroupe H est appelé *hypergroupe* si :

$$\forall x, y \in \mathrm{H}, \ \exists z, z' \in \mathrm{H} \quad \text{tel que} \quad x \in (y \star z) \cap (z' \star y).$$

Exemples :

a. Soit $\mathcal{R}$ une équivalence régulière d'un côté, définie sur un demi-groupe D. Soit $\mathrm{E} = \mathrm{D}/\mathcal{R}$.

$\forall \mathrm{X}, \mathrm{Y} \in \mathrm{E}$, nous posons

$$\mathrm{X} \star \mathrm{Y} = \{ \mathrm{Z} \in \mathrm{E} : \exists x \in \mathrm{X}, y \in \mathrm{Y} : xy \in \mathrm{Z} \}.$$

E muni de cette loi de composition est un demi-hypergroupe noté $\mathrm{D}/\mathcal{R}$.

Lorsque D est un groupe, $\mathrm{D}/\mathcal{R}$ est même un hypergroupe.

b. Soit G un groupoïde, dont $\mathcal{O}$ est la fermeture associative ([2]).

$\forall x, y \in \mathrm{G}$, nous posons :

$$x \star y = \mathcal{O}(xy).$$

G muni de cette loi de composition est un demi-hypergroupe noté H (G), et appelé *demi-hypergroupe d'associativité* de G. Lorsque G est un quasi-groupe, H (G) est un hypergroupe.

Définition. — Comme dans le cas d'un hypergroupe ([3]), un demi-hypergroupe H est dit *normal* si :

$$\forall x, y, a, b, c \in \mathrm{H}: \quad x \in a \star b \quad \text{et} \quad y \in b \star c \Rightarrow (x \star c) \cap (a \star y) \neq \emptyset.$$

Un demi-hypergroupe H est dit de *type simple* si

$$\forall x, y \in \mathrm{H}, \quad \exists z \in \mathrm{H} \quad \text{tel que} \quad \forall u \in \mathrm{H}, \ x \star y \star u = z \star u; \quad u \star x \star y = u \star z.$$

PROPOSITION. — *Le demi-hypergroupe d'associativité* H (G) *d'un groupoïde* G *est normal, de type simple et vérifie*

$$\forall a, b, c, d \in G: \quad (a \star b) \cap (c \star d) \neq \emptyset \quad \Rightarrow \quad a \star b = c \star d.$$

Remarque. — Le demi-hypergroupe $D/\mathcal{R}$ de l'exemple *a* est normal.

2. HOMOMORPHISMES ET CONGRUENCES.

A. *Cas des demi-hypergroupes.*

DÉFINITIONS. — On appelle *homomorphisme* d'un demi-hypergroupe H dans un demi-hypergroupe H', toute application *f* de H dans H' vérifiant

$$\forall x, y \in H: \quad f(x \star y) = f(x) \star f(y).$$

Soit E un ensemble abstrait, dont $\mathcal{R}$ est une équivalence. On peut prolonger $\mathcal{R}$ à $\mathcal{P}$ (E) de deux façons, en posant

$$\forall A, B \in \mathcal{P}(E): \quad A \overline{\overline{\mathcal{R}}} B \Leftrightarrow \forall x \in A, \quad y \in B: \quad x \mathcal{R} y.$$

$$A \overline{\mathcal{R}} B \Leftrightarrow \forall x \in A, \quad \exists y \in B: \quad x \mathcal{R} y \quad \text{et} \quad \forall y \in B, \quad \exists x \in A: \quad x \mathcal{R} y.$$

On a

$$A \overline{\overline{\mathcal{R}}} \emptyset, \quad \forall A \in \mathcal{P}(E).$$

Notons que $\overline{\mathcal{R}}$ est une relation d'équivalence.

Notation. — Les opérations de réunion et intersection du treillis des équivalences d'un ensemble abstrait seront notées respectivement $\vee$ et $\wedge$.

DÉFINITIONS. — Soit H un demi-hypergroupe dont $\mathcal{R}$ est une équivalence. $\mathcal{R}$ est dite *régulière* si

$$\forall x, y, a \in H: \quad x \mathcal{R} y \quad \Rightarrow \quad x \star a \overline{\mathcal{R}} y \star a, \quad a \star x \overline{\mathcal{R}} a \star y.$$

$\mathcal{R}$ est dite *fortement régulière* si

$$\forall x, y, a \in H: \quad x \mathcal{R} y \quad \Rightarrow \quad x \star a \overline{\overline{\mathcal{R}}} y \star a, \quad a \star x \overline{\overline{\mathcal{R}}} a \star y.$$

PROPOSITION. — *Le treillis des équivalences d'un demi-hypergroupe* H *contient :*

a. L'ensemble $\mathcal{F}_r$ *des équivalences régulières de* H *comme sous-*$\vee$*-demi-treillis complet;*

b. L'ensemble $\mathcal{F}'_r$ *des équivalences fortement régulières de* H *comme sous-treillis complet.*

PROPOSITION :

a. Les équivalences régulières d'un demi-hypergroupe H *sont les équivalences d'homomorphismes définis sur* H, *à valeurs dans un demi-hypergroupe;*

b. Les équivalences fortement régulières de H *sont les équivalences d'homomorphismes définis sur* H *à valeurs dans un demi-groupe.*

Remarque. — Si $\mathcal{R}$ est une équivalence régulière (respectivement fortement régulière) d'un demi-hypergroupe H, on peut munir canoni-

quement $H/\mathcal{R}$ d'une structure de demi-hypergroupe (respectivement de demi-groupe) telle que l'application canonique de H sur $H/\mathcal{R}$ soit un homomorphisme.

Proposition. — *Soit* H *un demi-hypergroupe.*

a. On a

$$\mathcal{F}'_r \subseteq \mathcal{F}_r;$$
$$\mathcal{R} \in \mathcal{F}_r, \quad \mathcal{R}' \in \mathcal{F}'_r \;\Rightarrow\; \mathcal{R} \cap \mathcal{R}' \in \mathcal{F}_r;$$
$$\mathcal{R} \in \mathcal{F}_r, \quad \mathcal{R}' \in \mathcal{F}'_r, \quad \mathcal{R}' \subseteq \mathcal{R} \;\Rightarrow\; \mathcal{R} \in \mathcal{F}'_r.$$

b. Le plus fin élément de $\mathcal{F}'_r$ est la fermeture transitive de la relation binaire $\mathcal{B}$ définie sur H *par*

$$\forall x, y \in H: \; x \mathcal{B} y \;\Leftrightarrow\; \exists x_1, \ldots, x_n \in H: \; x \in x_1 \star \ldots \star x_n, \;\; y \in x_1 \star \ldots \star x_n.$$

Pour une étude plus détaillée de la régularité des équivalences définies sur un demi-hypergroupe H, *je renvoie à* (³).

B. *Cas des hypergroupes.*

Définitions. — On appelle *homomorphisme* (¹) d'un hypergroupe H dans un hypergroupe H′, toute application f de H dans H′, vérifiant

$$\forall x, y \in H: \; f(x \star y) \subseteq f(x) \star f(y).$$

Soit f un homomorphisme d'un hypergroupe H dans un hypergroupe H′. f est dit *presque fort* si

$$\forall x, y, z \in H, \;\; f(z) \in f(x) \star f(y)$$
$$\Rightarrow \;\exists x', y' \in H: \; f(x) = f(x'); \;\; f(y) = f(y'); \;\; z \in x' \star y'.$$

f est dit *fort à gauche* (¹) si

$$\forall x, y, z \in H: \; f(z) \in f(x) \star f(y) \;\Rightarrow\; \exists x' \in H: \; f(x) = f(x'); \;\; z \in x' \star y.$$

f est dit *bon* si

$$\forall x, y \in H: \; f(x \star y) = f(x) \star f(y).$$

Une équivalence $\mathcal{R}$ d'un hypergroupe H, est appelée une *congruence* (¹) de H si le produit de deux classes modulo $\mathcal{R}$ est une réunion de classes modulo $\mathcal{R}$.

Proposition. — *Les congruences d'un hypergroupe* H *sont les équivalences d'homomorphismes presque forts définis sur* H, *à valeurs dans un hypergroupe.*

Si $\mathcal{R}$ est une congruence de H, *on peut munir* $H/\mathcal{R}$ *d'une structure d'hypergroupe, telle que l'application canonique de* H *sur* $H/\mathcal{R}$ *soit un homomorphisme presque fort.*

L'ensemble des congruences de H *est un* $\bigvee$*-sous-demi-treillis complet du treillis des équivalences de* H.

Définitions. — Soit H un hypergroupe, dont e est un élément et A un complexe.

On dira que e est une *unité scalaire à gauche* si

$$\forall x \in H: \quad e \star x = x.$$

On dira que A est réversible à gauche ([1]) si

$$\forall x, y \in H: \quad x \in A \star y \;\Rightarrow\; y \in A \star x.$$

PROPOSITION :

a. Soit f un homomorphisme d'un hypergroupe H dans un hypergroupe H', fort à gauche. Soit $e' \in H'$ une unité scalaire à gauche de H'. Alors $A = f^{-1}(e')$ est un complexe réversible à gauche de H, vérifiant :

$$\forall a \in A, \quad A \star a = A; \quad \forall x, y \in H: \quad x \star A \star y \subseteq A \star x \star y.$$

De plus, f est un homomorphisme bon, et l'on a

$$\forall x, y \in H: \quad f(x) = f(y) \;\Rightarrow\; x \in A \star y.$$

b. Réciproquement, soit A un complexe d'un hypergroupe H, réversible à gauche, vérifiant les conditions de a. Soit $\mathcal{R}$ l'équivalence définie sur H par

$$\forall x, y \in H: \quad x \mathcal{R} y \;\Leftrightarrow\; x \in A \star y.$$

$\mathcal{R}$ est une congruence de H, $H/\mathcal{R}$ est un hypergroupe possédant une unité scalaire e', et l'homomorphisme f de H sur $H/\mathcal{R}$ est fort à gauche. De plus, on a : $A = f^{-1}(e')$.

(*) Séance du 17 juin 1963.

([1]) M. DRESHER et O. ORE, *Amer. J. Math.*, 60, 1938, p. 705-733.

([2]) M. KOSKAS, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 4804.

([3]) J. KUNTZMANN, *Thèse*.

([4]) M. KRASNER, *Duke Math. J.*, 6, 1940, p. 120-140.

([5]) M. KOSKAS, *Contribution à l'étude des groupoïdes, Demi-Hypergroupes, Séminaire d'Algèbre et Théorie des nombres* (1962-1963).

(*Fondation du Cambodge,*
Cité Universitaire, Paris, 14e.)

THÉORIE DE LA MESURE. — *Sur un lemme ergodique voisin du lemme de E. Hopf, et sur une de ses applications.* Note (*) de M. **Antoine Brunel**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Énoncé d'un lemme ergodique, analogue au lemme fondamental de E. Hopf, permettant une démonstration directe du théorème ergodique de R. V. Chacon et D. S. Ornstein.

1. Dans un article [1] publié en 1954 dans le *Journal of rational mechanics*, E. Hopf a étendu le lemme ergodique de F. Riesz [2] à des opérateurs plus généraux que ceux de Markoff. Deux ans après, N. Dunford et J. T. Schwartz [3] ont établi, à partir de ce lemme fondamental, des théorèmes ergodiques nouveaux. Un théorème très général, conjecturé par E. Hopf, a été démontré par R. V. Chacon et D. S. Ornstein [4], mais la démonstration est très longue. Nous allons prouver dans cette Note un lemme, analogue au lemme de E. Hopf, dont le résultat qui vient d'être mentionné est une conséquence immédiate, et cela, d'après un argument très voisin de ceux utilisés par F. Riesz [2] ou Hurewicz [5] et J. C. Oxtoby [6] dans le cas d'opérateurs de Markoff.

2. Soient, $\mathcal{E}$ un espace mesuré, μ une mesure sur $\mathcal{E}$, L_1 (resp. L_∞) l'espace des fonctions réelles μ-intégrables (resp. μ-mesurables et bornées presque partout) sur $\mathcal{E}$. Désignons par T un opérateur linéaire, positif et borné dans L_1 avec $\| T \|_1 \leqq 1$. Nous posons

$$T_{k,n} = T^k + T^{k+1} + \ldots + T^n,$$

k et n étant des entiers $\geqq 0$ et $k \leqq n$. Étant donné des fonctions réelles f_1 et f_2 définies dans $\mathcal{E}$, nous utilisons la notation $f_1 \vee f_2$ pour désigner sup (f_1, f_2). De même, nous posons

$$\bigvee_{i=k}^{\infty} (f_i) = \sup_{i \geqq k} (f_i).$$

L'ensemble des éléments x de $\mathcal{E}$ vérifiant la relation $\mathcal{R}(x)$ est noté : $\{ x \mid \mathcal{R}(x) \}$. En particulier, pour toute fonction réelle f finie p. p. nous posons par définition

$$E_f = \left\{ x \mid \forall (K),\ K \geqq 0, \bigvee_{i=k}^{\infty} (T_{k,i}(f)) > 0 \right\},$$

E_f est défini, à un ensemble de mesure nulle près, et mesurable si $f \in L_1$.

Nous allons établir le lemme suivant :

A tout ensemble mesurable E *de mesure non nulle on peut associer une fonction* $\psi_E \in L_+^\infty$, *non négligeable, telle que :*

$$\forall (f) :\ f \in L_1 \quad \text{et} \quad E \subset E_f \ \Rightarrow\ \int f \psi_E \, d\mu \geqq 0.$$

a. Construction de ψ_E. — Soit S l'opérateur adjoint de T, φ_E la fonction caractéristique de E. La suite de fonctions ψ_n définies par

$$\psi_0 = \varphi_E, \qquad \psi_n = \varphi_E \vee S\psi_{n-1}$$

est croissante et bornée par 1. Elle a donc une limite qui est ψ_E.

Remarque. — S est aussi un opérateur positif et, si Φ_n est une suite de fonctions $\geqq 0$, croissante et ayant une limite $\Phi \in L_\infty$, alors : $S\Phi_n \to S\Phi$ (p.p.).

b. Posons

$$e_n = \{ x \mid T_{i,n}(f) > 0 \text{ pour tout } i \leqq n \} \cap E.$$

On a la propriété

$$x \in e_k \Rightarrow \exists (n), \quad n > K \quad \text{et} \quad x \in e_n.$$

Il suffit de prendre pour n le plus petit entier $h > i$ tel que $T_{i+1,h}(f) > 0$.

Il en résulte que

$$E = \bigcup_{n \geqq 0} (e_{k+n}) \quad \text{pour tout entier } k \geqq 0.$$

Soit alors $\varphi_{i,n}$ la fonction caractéristique de $E_{i,n} = e_i \cup e_{i+1} \cup \ldots \cup e_n$. Lorsque $n \to \infty$, $\varphi_{i,n} \to \varphi_E$ pour tout entier i.

c. Dans ce paragraphe, où n est supposé fixé, nous utiliserons les notations E_i et φ_i en supprimant l'indice n. Suivant E. Hopf, définissons les fonctions $\Phi_i \in L_\infty$ pour $0 \leqq i \leqq n$ de la façon suivante :

$$\Phi_n = \varphi_n, \qquad \Phi_{n-1} = \varphi_{n-1} \vee S\Phi_n, \qquad \ldots, \qquad \Phi_0 = \varphi_0 \vee S\Phi_1.$$

Donc $\Phi_0 \geqq \Phi_1 \geqq \ldots \geqq \Phi_n$. Si l'on pose

$$\Gamma_0 = \Phi_0 - S\Phi_1, \qquad \Gamma_1 = \Phi_1 - S\Phi_2, \qquad \ldots, \qquad \Gamma_n = \Phi_n,$$

on a

$$\Phi_0 = \Gamma_0 + S\Gamma_1 + \ldots + S^n\Gamma_n.$$

D'autre part, sur l'ensemble $E_k - E_{k+1} \subset e_k$, on a

$$\Gamma_{k+1} = \Gamma_{k+2} = \ldots = \Gamma_n = 0 \qquad \text{et} \qquad \Phi_0 = \Phi_1 = \ldots = \Phi_k = 1$$

Cela entraîne

$$\Gamma_0 \leqq \Gamma_1 \leqq \ldots \leqq \Gamma_k.$$

Il en résulte que la fonction

$$\Delta = \Gamma_0 f + \Gamma_1 Tf + \ldots + \Gamma_n T^n f \quad \text{est} \geqq 0.$$

En effet, elle est nulle sur $\complement E_0$ et, sur $E_k - E_{k+1}$, elle est égale à

$$\Gamma_0 f + \Gamma_1 Tf + \ldots + \Gamma_k T^k f = T_{0,k}(f)\Gamma_0 + T_{1,k}(f)(\Gamma_1 - \Gamma_0) + \ldots + T_{k,k}(f)(\Gamma_k - \Gamma_{k-1})$$

et tous ces termes sont $\geqq 0$ sur $E_k - E_{k+1}$. Donc

$$\int f\Phi_0 \, d\mu = \int \Delta \, d\mu \geqq 0.$$

d. Faisons maintenant varier n. Nous venons de prouver que

$$\int f\Phi_0 \, d\mu \geqq 0, \qquad \text{avec} \quad \Phi_0 = \varphi_{0,n} \vee S(\varphi_{1,n} \vee S(\ldots \vee (S\varphi_{n,n}))) = \Phi_{0,n}.$$

En observant que la suite $\Phi_{0,n}$ est croissante et bornée par ψ_E, et que chacune des fonctions $\varphi_{i,n}$ tend vers φ_E pour i fixé, on en déduit, d'après la définition de ψ_E et la remarque du paragraphe a, que : $\Phi_{0,n} \to \psi_E$. Le théorème de Lebesgue permet alors d'affirmer que

$$\int f \psi_E \, d\mu = \lim_n \left(\int f \Phi_{0,n} \, d\mu \right) \geqq 0.$$

3. *Application au théorème ergodique de Chacon et Ornstein.* — L'énoncé de ce théorème est le suivant :

Soit T *un opérateur linéaire positif sur* L_1 *et* $\| T \|_1 \leqq 1$. *Si* g *et* $h \in L_1$ *et* h *est non négative, alors* $\lim_n [T_{0,n}(g)/T_{0,n}(h)]$ *existe et est finie presque partout sur l'ensemble* A *où* $T^k h > 0$ *pour un entier* k *au moins.*

On peut se limiter au cas où $g \geqq 0$. Posons

$$D_n(g, h) = \frac{T_{0,n}(g)}{T_{0,n}(h)}.$$

Tout d'abord, soit A' l'ensemble sur lequel

$$\overline{\lim_n} \, D_n(g, h) = +\infty \quad \text{et} \quad A' \subset A.$$

Pour tout réel $c > 0$, $A' \subset E_{g-ch}$, donc $\int \psi_{A'}(g - ch) \geqq 0$. On en déduit

$$\int h \psi_{A'} = 0 \quad \text{et, de même,} \quad \int T^k h \psi_{A'} = 0.$$

Or

$$\psi_{A'} \geqq \varphi_{A'}, \quad \text{donc} \quad \mu(A') = 0.$$

Ensuite supposons que $D_n(g, h)$ n'ait pas de limite sur $A'' \subset A$ avec $\mu(A'') > 0$. Il est possible de trouver deux nombres a et b et un ensemble mesurable E ($\mu(E) > 0$), $E \subset A''$, tels que, sur E

$$\underline{\lim_n} \, D_n(g, h) < a < b < \overline{\lim_n} \, D_n(g, h).$$

Sur E, on a aussi

$$\lim_n T_{0,n}(g) = \lim_n T_{0,n}(h) = +\infty.$$

Donc

$$E \subset E_{ah-g} \cap E_{g-bh}.$$

On en déduit, par application du lemme,

$$\int \psi_E (ah - g) \, d\mu \geqq 0 \quad \text{et} \quad \int \psi_E (g - bh) \, d\mu \geqq 0.$$

ce qui entraîne

$$(a - b) \int \psi_E h \, d\mu \geqq 0,$$

et, par conséquent,

$$\int \psi_E h \, d\mu = 0.$$

On démontrerait de la même façon que

$$\int \psi_E T^k h \, d\mu = 0.$$

On en déduit $\mu(E) = 0$ contrairement à l'hypothèse $\mu(E) \neq 0$.

4. Il est intéressant de noter que $S\psi_E \leqq \psi_E$, donc que

$$S^n \psi_E \to \psi, \qquad \text{avec} \quad S\psi = \psi.$$

On voit aussi, avec les notations précédentes, que

$$\int \psi f \, d\mu \geqq 0,$$

car, en remplaçant f par $T^n f$,

$$0 \leqq \int T^n f \psi_E \, d\mu = \int f S^n \psi_E \, d\mu \to \int f \psi \, d\mu.$$

Nous allons établir que pour toute fonction $F \in L_1$ la série de terme général $T^n F$ est absolument convergente p. p. sur $\{ x \mid \psi_E > \psi \}$. Ce dernier ensemble est la réunion des

$$G_k = \{ x \mid S^{k+1} \psi_E < S^k \psi_E \}$$

et, en posant $u_k = S^k \psi_E - S^{k+1} \psi_E$, on a, pour tout $n > k$,

$$u_k + S u_k + \ldots + S^n u_k \leqq S^k \psi_E \leqq \psi_E$$

et

$$\int (|F| + T(|F|) + \ldots + T^n(|F|)) \, u_k \, d\mu = \int |F| \, (u_k + S u_k + \ldots + S^n u_k) \, d\mu$$
$$\leqq \int |F| \, \psi_E \, d\mu;$$

la série $T^n(|F|)$ est donc convergente p. p. sur $\{ x \mid u_k > 0 \}$.

On peut rapprocher ce résultat de celui qui est relatif aux parties dissipatives dans le cas d'opérateurs de Markoff.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) E. HOPF, *J. rat. Mech. Anal.*, 19, 1954, p. 135-165.
(2) F. RIESZ, *Comm. Math. Helv.*, 1947.
(3) N. DUNFORD et J. T. SCHWARTZ, *J. rat. Mech. Anal.*, 5, 1956, p. 129-178.
(4) R. V. CHACON et D. S. ORNSTEIN, *Ill. J. Math.*, 4, 1960, p. 153-160.
(5) W. HUREWICZ, *Ann. Math.*, 45, 1944, p. 192-206.
(6) J. C. OXTOBY, *Ann. Math.*, 49, 1948, p. 872-884.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur l'allure asymptotique des solutions d'inégalités paraboliques.* Note (*) de M. **David E. Edmunds**, présentée par M. Jean Leray.

On considère l'allure d'une classe de solutions $u(x, t)$ d'inégalités paraboliques du type

$$(Lu)^2 \leqq c_1(t)\, u^2 + c_2(t) \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)^2, \qquad L \equiv \frac{\partial}{\partial t} - \sum_{i,j} a_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j},$$

lorsque $t \to \infty$.

Soit Ω un ouvert de R^n tel que le complémentaire de Ω soit borné; soit $x = (x_i)$ un point de R^n et soit $S = (\Omega \cup \partial\Omega) \times I$, où $\partial\Omega$ = frontière de Ω et $I = \{ t : 0 \leqq t < \infty \}$. Les inégalités qu'on considère sont du type

$$(1) \qquad (Lu)^2 \leqq c_1(t)\, u^2 + c_2(t) \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)^2,$$

où

$$(2) \qquad L \equiv \frac{\partial}{\partial t} - A, \qquad A \equiv \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}, \qquad a_{ij} = a_{ji},$$

et c_1, c_2 sont des fonctions positives bornées sur I. On suppose que $a_{ij}(x, t) \in C^2(S)$ $(i, j = 1, 2, \ldots, n)$ et que l'opérateur A est uniformément elliptique; cela signifie qu'il existe des constantes positives α_0, α_1 telles que

$$(3) \qquad \alpha_0 \sum_{i=1}^{n} \xi_i^2 \leqq \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij} \xi_i \xi_j \leqq \alpha_1 \sum_{i=1}^{n} \xi_i^2$$

pour tout $\xi = (\xi_i) \in R^n$ et pour tout $(x, t) \in S$.

On considère l'allure lorsque $t \to \infty$ des solutions u de (1) telles que

$$(4) \qquad u = 0 \quad \text{sur } \partial\Omega \times I.$$

Protter [1] a considéré le cas où Ω est borné; *voir* aussi [2].

Soit $\mathfrak{B}(\eta)$ l'ensemble des fonctions $v \in C^2(S)$ telles que :

$$\text{(i)} \qquad v = 0 \quad \text{sur } \partial\Omega \times I;$$

$$\text{(ii)} \qquad V(t) = \sup_{x \in \Omega \cup \partial\Omega} \max\left[|v|, \left|\frac{\partial v}{\partial t}\right|, \left|\frac{\partial v}{\partial x_1}\right|, \ldots, \left|\frac{\partial v}{\partial x_n}\right| \right]$$

soit une fonction bornée sur I telle que

$$V(t) = O[t^{-\beta} \exp(-\lambda t^{\eta})]$$

lorsque $t \to \infty$, pour tout β et pour tout $\lambda > 0$, $\eta \geqq 1$ étant une constante fixée.

On pose

$$A_0(t) = \sup |a_{ij}|, \qquad A_1(t) = \sup \left| \frac{\partial}{\partial t} a_{ij} \right|,$$
$$A_2(t) = \sup \left| \frac{\partial}{\partial x_j} a_{ij} \right|, \qquad A_3(t) = \sup \left| \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} a_{ij} \right|,$$

où les bornes supérieures sont du type

$$\sup_{x \in \Omega \cup \partial\Omega;\, i,j=1,\ldots,n} |f(x, t)|.$$

THÉORÈME 1. — *Soit $u(x, t)$ une solution de* (1) *dans* S; *supposons $u \in \mathfrak{B}(\eta)$ avec $\eta > 1$, et*

$$\sum_{i=1}^{n} \int_{\Omega} \left(\frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 dx < \infty \qquad \textit{pour tout } t \in \mathrm{I}.$$

Supposons les fonctions $A_k(t)$ ($k = 0, 1, 2, 3$) bornées sur I, *et*

$$A_0(t) = O\left(t^{-\frac{1}{2}}\right), \qquad A_1(t) = o(t^{-1}), \qquad A_2(t) = o\left(t^{-\frac{1}{2}}\right),$$
$$c_1(t) = O(t^{\eta-2}), \qquad c_2(t) = o(t^{-1})$$

lorsque $t \to \infty$. Alors $u \equiv 0$ dans S.

Démonstration. — En utilisant les techniques de [1], on prouve qu'il existe des constantes β, λ, T, C telles que

$$G(r) \leqq C \frac{dG}{dr}, \tag{5}$$

où

$$G(r) = \int_{\omega(r)} \int_{T}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)^2 + \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(z t^{-\frac{\eta}{2}} \right) \right\}^2 + z^2 t^{\eta-2} + t^{-1} \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)^2 \right] dt\, dx$$

et

$$z = t^{\beta} \exp(\lambda t^{\eta})\, u.$$

Ici $\omega(r)$ désigne l'intersection de $\Omega \cup \partial\Omega$ et la boule ouverte de rayon r et de centre l'origine dans R^n; l'inégalité a lieu pour tout r tel que $\partial\Omega \subset \omega(r)$. (5) et le fait que $u \in \mathfrak{B}(\eta)$ entraînent : $u = 0$ dans $\Omega \times (T, \infty)$. Alors, d'après [3], on a aussi : $u = 0$ dans $\Omega \times [0, T]$, ce qui démontre le théorème.

Si $\eta = 1$, on a :

THÉORÈME 2. — *Soit u une solution de* (1) *dans* S; *supposons $u \in \mathfrak{B}(1)$, et*

$$\sum_{i=1}^{n} \int_{\Omega} \left(\frac{\partial u}{\partial x_i} \right)^2 dx < \infty \qquad \textit{pour tout } t \in \mathrm{I}.$$

Supposons les fonctions $A_k(t)$ bornées sur I, *et*

$$A_0(t) = O(t^{-1}), \qquad A_1(t) = o(t^{-2}), \qquad A_2(t) = o(t^{-1}),$$
$$c_1(t) = o(t^{-2}), \qquad c_2(t) = o(t^{-2})$$

lorsque $t \to \infty$. Alors $u \equiv 0$ dans S.

On peut démontrer des théorèmes analogues pour un opérateur M, où

$$\mathrm{M} \equiv \frac{\partial}{\partial t} - \sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(b_{ij}\frac{\partial}{\partial x_j}\right).$$

(*) Séance du 17 juin 1963.

(¹) M. H. PROTTER, *Canad. J. Math.*, 13, 1961, p. 331-345.

(²) M. H. PROTTER et M. LEES, *Duke Math. J.*, 28, 1961, p. 369-382.

(³) D. E. EDMUNDS, *Two uniqueness theorems associated with parabolic differential operators* (sous presse).

(*Department of pure mathematics, University College, Cardiff, Great Britain.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Applications de la formule de Gauss-Bonnet-Chern aux variétés à quatre dimensions.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Applications de la formule de Gauss-Bonnet-Chern à des problèmes d'immersion d'une V_4 dans E^5. Relations entre l'intégrale du carré du tenseur de courbure et la caractéristique d'Euler-Poincaré. Applications relativistes.

Les notations sont celles d'une Note précédente [1], où nous obtenions, en dimension 4 et en métrique à p carrés positifs

$$(1)\qquad 32\,\pi^2\chi(V_4) = (-1)^{\left[\frac{p}{2}\right]}\int_{V_4}\Delta\eta,$$

où

$$\Delta = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\,\eta_{\lambda\mu\rho\sigma}\,R^{\gamma\delta\rho\sigma}\,R^{\alpha\beta\lambda\mu}.$$

1. Supposons [2]

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta} = K\,(A_{\alpha\gamma}A_{\beta\delta} - A_{\alpha\delta}A_{\beta\gamma}),$$

alors

$$\Delta = 4\,K^2|g|\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta}\,\varepsilon_{\lambda\mu\rho\sigma}\,A^{\alpha\lambda}A^{\beta\mu}A^{\gamma\rho}A^{\delta\sigma} = 96\,K^2|g|\,\text{Dét}\,(A^{\alpha\beta}).$$

(1) s'écrit

$$(2)\qquad \frac{1}{3}\pi^2\chi(V_4) = (-1)^{\left[\frac{p}{2}\right]}\int_{V_4}K^2|g|\,\text{Dét}\,(A^{\alpha\beta})\,\eta.$$

Si V_4 est à courbure constante, $A_{\alpha\gamma} = g_{\alpha\gamma}$, et il vient

$$\frac{1}{3}\pi^2\chi(V_4) = (-1)^{\left[\frac{p}{2}\right]}K^2\int_{V_4}1\,\eta.$$

Si la métrique est hyperbolique normale $(+++-)$, $\chi(V_4) = 0$ et $K = 0$. Si la métrique est de type $(++--)$, on en tire $\chi(V_4) \leq 0$, l'égalité n'ayant lieu que si $K = 0$. D'où :

Théorème 1. — *Les variétés compactes à quatre dimensions et à courbure constante sont :*

— *localement euclidiennes si $\chi(V_4) = 0$, et en particulier en métrique hyperbolique normale;*

— *de caractéristique négative ou nulle en signature $(++--)$.*

Supposons maintenant V_4 plongé isométriquement dans E^5; alors $K = 1$ et $A_{\alpha\beta}$ est la seconde forme quadratique de V_4.

Le tenseur de Ricci prend la forme

$$R_{\alpha\gamma} = A_{\alpha\gamma}A_\lambda^\lambda - A_{\alpha\beta}A_\gamma^{\ \beta}.$$

On en déduit :

$$\text{Dét}\,(R_\alpha^{\ \gamma}) = \text{Dét}\,(A_\alpha^{\ \beta})\,\text{Dét}\,((A_\lambda^\lambda)\,\delta_\beta^\gamma - A_\beta^\gamma).$$

Si Dét ($R_{\alpha\gamma}$) ne s'annule pas, Dét ($A_{\alpha\gamma}$) non plus, et d'après (2), on ne peut avoir $\chi(V_4) = 0$. La métrique ne peut donc être hyperbolique normale, d'où :

THÉORÈME 2. — *Si* V_4 *est une variété compacte à quatre dimensions munie d'une métrique hyperbolique normale dont le tenseur de Ricci est à déterminant non nul,* V_4 *ne peut être plongée isométriquement dans* E^5.

C'est, en particulier, le cas pour un espace-temps en schéma fluide parfait non nul ($\rho \neq 0$).

D'autre part, en revenant aux notations d'une Note antérieure ([3]), on voit qu'il ne saurait exister sur $V_4 = S^3 \times S^1$ de métrique de la forme $-h_{\alpha\beta} + \rho u_\alpha u_\beta - v_\alpha v_\beta$ (ρ, fonction sur V_4), avec $R_{\alpha\beta} = 0$. En effet, pour toutes ces métriques, V_4 est immergé isométriquement dans E^5 et devrait donc être localement euclidien; mais c'est impossible car il est homéomorphe à $S^3 \times S^1$. Cette même Note montre qu'on ne peut améliorer le théorème 2 puisque U satisfait pour tout X^α :

$$R_{\alpha\beta} X^\alpha X^\beta \geqq 0 \quad \text{et} \quad \text{Dét}\,(R_{\alpha\beta}) = 0.$$

2. Rappelons une formule due à Lanczos ([4]) : Soit V_4 une variété à quatre dimensions munie d'une métrique à p carrés positifs. Posons

$$B_{\alpha\lambda} = R_{\alpha\lambda} - \frac{1}{4} R g_{\alpha\lambda},$$

alors

$$\frac{1}{4} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} \eta_{\lambda\mu\rho\sigma} R^{\gamma\delta\rho\sigma} = (-1)^p [R_{\alpha\beta\lambda\mu} - B_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} - B_{\beta\mu} g_{\alpha\lambda} + B_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda} + B_{\beta\lambda} g_{\alpha\mu}].$$

La formule (1) devient

$$(3) \qquad \int_{V_4} R_{\alpha\beta\gamma\delta} R^{\alpha\beta\gamma\delta} \eta = 4 \int_{V_4} N \left[R_{\alpha\beta} - \frac{1}{4} R g_{\alpha\beta} \right] \eta + (-1)^{p + \left[\frac{p}{2}\right]} 8\pi^2 \chi(V_4),$$

où N (θ) est la norme du tenseur θ.

En métrique elliptique $p = 4$, N [ ] $\geqq 0$, donc :

THÉORÈME 3. — *Soit* V_4 *une variété compacte à quatre dimensions munie d'une métrique elliptique*

$$I \equiv \int_{V_4} R_{\alpha\beta\gamma\delta} R^{\alpha\beta\gamma\delta} \eta \geqq 8\pi^2 \chi(V_4),$$

l'égalité n'étant obtenue que si la métrique est d'Einstein. Ainsi, les minimums de I *correspondent aux métriques d'Einstein.*

Supposons maintenant la métrique hyperbolique normale : $\chi(V_4) = 0$, $p = 1$, et (3) s'écrit

$$(4) \qquad \int_{V_4} R_{\alpha\beta\gamma\delta} R^{\alpha\beta\gamma\delta} \eta = 4 \int_{V_4} N \left(R_{\alpha\beta} - \frac{1}{4} R g_{\alpha\beta} \right) \eta.$$

On va en déduire le :

THÉORÈME 4. — *Soit* V_4 *une variété compacte munie d'une métrique hyperbolique normale : a. Si* V_4 *est d'Einstein et statique orthogonale, elle est localement euclidienne; b. Si* V_4 *est d'Einstein et correspond à un cas* III

de Petrov ([5]), $R_{\alpha\beta} = 0$; *c*. V_4 *ne peut simultanément être statique orthogonale et schématiser un champ électromagnétique pur singulier* (*avec ou sans constante cosmologique k*).

Preuve. — *a*. Si V_4 est statique orthogonale, prenons un repère orthonormé $(\vec{e}_\alpha)$, avec $\vec{e}_\alpha$ colinéaire au vecteur de Killing; alors ([6]) $R_{ijk4} = 0$ pour $i, j, k = 1, 2, 3$.

Ainsi,

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta}R^{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{i,j,k,l}(R_{ijkl})^2 + 4\sum_{i,j}(R_{i4j4})^2 \geq 0,$$

l'égalité n'étant obtenue que si $R_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$.

Comme V_4 est d'Einstein, (4) se réduit à

$$(5) \qquad \int_{V_4} R_{\alpha\beta\gamma\delta}R^{\alpha\beta\gamma\delta}\eta = 0,$$

et l'on a bien $R_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$.

b. Dans un cas III de Petrov, il existe un repère orthonormé où les seuls $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$ non nuls sont

$$R_{2323} = R_{1313} = R_{1212} = \frac{\lambda}{3},$$

$$R_{1414} = R_{2424} = R_{3434} = -\frac{\lambda}{3},$$

$$R_{2313} = R_{2334} = R_{1214} = R_{1424} = \sigma,$$

et ceux qui s'en déduisent par d'évidentes permutations. Donc

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta}R^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{8}{3}\lambda^2,$$

et (5) entraîne $\lambda = 0$, donc $R_{\alpha\beta} = 0$.

c. Les équations d'Einstein s'écrivent

$$R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}(R + k)g_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta},$$

où $T_{\alpha\beta}$ est le tenseur impulsion-énergie. On en tire

$$N\left(R_{\alpha\beta} - \frac{1}{4}Rg_{\alpha\beta}\right) = \chi^2 N\left(T_{\alpha\beta} - \frac{1}{4}Tg_{\alpha\beta}\right).$$

En schéma champ électromagnétique pur $T = 0$, la singularité du champ entraîne $T_{\alpha\beta}T^{\alpha\beta} = 0$. La formule (4) se réduit donc à la formule (5). Cela implique comme au *a*, que $R_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$, ce qui est incompatible avec $T_{\alpha\beta} \not\equiv 0$.

On obtient ainsi un théorème du type Aufenkamp, mais sans hypothèse sur le signe de la constante cosmologique.

(*) Séance du 17 juin 1963.

([1]) A. AVEZ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2049.

([2]) S. S. CHERN, *Abhandlungen Seminar*, Hambourg, 1956.

([3]) A. AVEZ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3984.

([4]) LANCZOS, *Ann. Math.*, Series 2, 39, 1938, p. 842-850.

([5]) L. BEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2561.

([6]) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, p. 115.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Terme d'erreur pour l'intégrale double dans un rectangle.* Note (*) de M. **Jean-Claude Miellou**, présentée par M. Jean Leray.

Pour les problèmes à deux variables, la notion de silhouette de validité [(1), (2)] élargit la notion de degré de validité utilisée dans les problèmes à une variable.

1. Notations. Préliminaires. — Soit D un domaine rectangulaire centré à l'origine des axes $(x, y) \in D$ si et seulement si $-a \leqq x \leqq a$, $-b \leqq y \leqq b$ (les axes sont rectangulaires). Le terme d'erreur pour le calcul de l'intégrale double $\iint_D f(x, y)\, dx\, dy$ s'écrit

$$L[f(x, y)] = \iint_D f(x, y)\, dx\, dy - \sum_0 \rho_0 f(x_0, y_0).$$

On suppose $f(x, y)$ définie sur R^2, et suffisamment différentiable pour que le développement de Taylor selon la silhouette de validité de la fonctionnelle ait un sens.

Soit

$$y_m = \text{Min}(-b, y_0); \qquad y_s = \text{Max}(b; y_0);$$
$$x_m = \text{Min}(-a, x_0); \qquad x_s = \text{Max}(a; x_0)$$

et E_1 un intervalle quelconque fini ou infini contenant $[x_m, x_s]$;
E_2 » » » » » $[y_m, y_s]$.

A. Michel (2), montre que

$$L[f(x, y)] = \sum_{i=0}^{p-1} \int_{E_2} K_{i, \beta(i)}(v) f_{i, \beta+1}(x_0, v)\, dv$$
$$+ \int_{E_1} \int_{E_2} N_{p,q}(u, v) f_{p+1, q+1}(u, v)\, du\, dv$$
$$+ \sum_{j=0}^{q} \int_{E_1} M_{j, \alpha(j)}(u) f_{\alpha+1, j}(u, y_0)\, du.$$

(x_0, y_0) est l'origine du développement de Taylor, soit T_0.

$\varepsilon(x)$ étant la fonction signe de x; posons

$$\varphi(x_1, x_2, x_3) = \frac{\varepsilon(x_3 - x_1) - \varepsilon(x_3 - x_2)}{2}.$$

On a

$$K_{i, \beta(i)}(v) = L\left[\frac{(x - x_0)^i}{i!} \frac{(y - v)^{\beta(i)}}{\beta(i)!} \varphi(y_0, y, v)\right],$$

$$N_{p,q}(u, v) = L\left[\frac{(x - u)^p}{p!} \frac{(y - v)^q}{q!} \varphi(x_0, x, u) \varphi(y_0, y, v)\right],$$

$$M_{\alpha(j), j}(u) = L\left[\frac{(x - u)^{\alpha(j)}}{\alpha(j)!} \frac{(y - y_0)^j}{j!} \varphi(x_0, x, u)\right].$$

D'après l'expression même du terme d'erreur, il est à prévoir que les noyaux ne sont pas, pris séparément, indépendants de T_0. Globalement le terme d'erreur est indépendant de T_0.

On montre cependant que les noyaux $K_{i,\beta(i)}(v)$ sont indépendants de y_0, et $M_{\alpha(j),j}(u)$ indépendants de x_0.

$N_{p,q}(u, v)$ dépend à la fois de x_0 et y_0.

2. Formules d'intégration double, produits de deux formules d'intégration simple. — A. Michel ([2]) montre que si p est le degré de validité de la première formule, q celui de la deuxième formule, la silhouette de validité de la formule d'intégration double est rectangulaire de côtés p et q.

Soit $R_p^{(1)}(u)$ le noyau d'erreur relatif à l'intégration simple selon Ox.

Soit $R_q^{(2)}(v)$ le noyau d'erreur relatif à l'intégration simple selon Oy,

$$R_p^{(1)}(u) = \int_{-a}^{+a} \varphi(x_0, x, u) \frac{(x-u)}{p!} - \sum_{\theta} \rho_\theta \varphi(x_0, x_\theta, u) \frac{(x_\theta - u)^p}{p!},$$

$$R_q^{(2)}(v) = \int_{-b}^{+b} \varphi(y_0, y, v) \frac{(y-v)^q}{q!} - \sum_{\tau} \rho_\tau \varphi(y_0, y_\tau, v) \frac{(y_\tau - v)^p}{q!}.$$

On donne l'expression des noyaux d'erreur dans l'intégration double en fonction de ces quantités :

$$M_j(u) = \left[\frac{(b-y_0)^{j+1} + (-1)^j (b+y_0)^{j+1}}{(j+1)!} \right] R_p^{(1)}(u),$$

$$K_i(v) = \left[\frac{(a-x_0)^{i+1} + (-1)^i (a+x_0)^{i+1}}{(i+1)!} \right] R_q^{(2)}(v),$$

$$\begin{aligned} N_{p,q}(u, v) = {} & \frac{\varepsilon^q (v-y_0)\,(b - v\varepsilon(v-y_0))^{q+1}}{(q+1)!} \varphi(y_0, b\varepsilon(v-y_0), v) R_p^{(1)}(u) \\ & + \varepsilon^p (u-x_0) \frac{(a - u\varepsilon(u-x_0))^{p+1}}{(p+1)!} \varphi(x_0, a\varepsilon(u-x_0), u) R_q^{(2)}(v) \\ & - R_p^{(1)}(u) R_q^{(2)}(v). \end{aligned}$$

Si les formules d'intégration simple sont définies, il est évident que la formule d'intégration double est définie relativement aux noyaux $K_i(v)$ et $M_j(u)$, quel que soit T_0.

Nous énonçons maintenant des conditions suffisantes pour obtenir une formule d'intégration double définie relativement au noyau $N_{p,q}(u, v)$ à partir de formules d'intégration simple définies. [Dans tout le reste de ce paragraphe pour abréger, nous dirons « définie » pour « définie relativement à $N_{p,q}(u, v)$ ».]

Proposition I :

I-*a*. *La formule d'intégration double, produit de deux formules d'intégration simple, de degré de validité impair, définies négatives, est définie négative, quel que soit* T_0.

I-*b*. *Chacune des conditions* (I-*b*-α), (I-*b*-β), (I-*b*-γ) *est suffisante pour que la formule d'intégration double, produit de deux formules d'intégration simple, de degré de validité impair, définies positives, soit définie positive.*

I-*b*-α. *Une formule d'intégration simple a tous ses coefficients positifs.* T_0 *est quelconque.*

I-*b*-β. *Une formule d'intégration simple est symétrique et ses coefficients négatifs sont groupés au voisinage du centre de symétrie.* T_0 *est sur l'axe de symétrie correspondant au centre de symétrie de la formule d'intégration simple.*

I-*b*-γ. *Une formule d'intégration simple est symétrique, ses coefficients négatifs sont groupés au voisinage du centre de symétrie et leur somme est inférieure en valeur absolue à la mesure de l'intervalle d'intégration correspondant.* T_0 *est quelconque.*

PROPOSITION II :

II-*a*. *Chacune des conditions* (II-*a*-α), (II-*a*-β) *est suffisante pour que la formule d'intégration double, produit de deux formules d'intégration simple, de degré de validité pair, définies négatives soit définie* [*négative dans le cas* (II-*a*-α); *positive dans le cas* (II-*a*-β)].

II-*a*-α. T_0 *appartient à la région* $x_0 < x_m$, $y_0 < y_m$.

II-*a*-β. *Une formule d'intégration simple a tous ses coefficients positifs.* T_0 *appartient à la région* $x_0 > x_s$, $y_0 > y_s$.

PROPOSITION III. — *Soit deux formules d'intégration simple, respectivement selon l'axe* O*x*, *et selon l'axe* O*y de degré de validité impair et pair.*

III-*a*. *Les deux formules d'intégration simple sont définies négatives. Alors la formule d'intégration double correspondante est définie négative pour* T_0 *appartenant à la région* $y_0 < y_m$.

III-*b*. *Les deux formules d'intégration simple sont définies positives, l'une au moins a tous ses coefficients positifs. Alors la formule d'intégration double correspondante est définie positive pour* T_0 *appartenant à la région* $y_0 < y_m$.

D'autres cas se déduisent de III-*a* et III-*b* par des symétries.

3. SILHOUETTE DE VALIDITÉ MAXIMALE RELATIVE A UN SUPPORT DONNÉ :

Définition. — On appelle support d'une formule d'approximation d'intégrales doubles, l'ensemble des points pour lesquels on calcule la valeur de la fonction à intégrer.

Remarque. — On peut considérer que tout support de formule d'intégration double est un quadrillage ([1]), en supposant au besoin des coefficients nuls en certains points.

PROPOSITION IV. — *a. Une formule d'intégration double appliquée à un domaine rectangulaire, ayant pour support un quadrillage rectangulaire de*

côtés k, l, intérieur au domaine d'intégration, a pour silhouette maximale une silhouette $2k-1$, $2l-1$.

b. Si cette silhouette est atteinte, alors les noyaux correspondants sont de signe constant, la formule est définie.

PROPOSITION V. — *Les formules maximales au sens de la proposition IV sont des produits d'intégration simple du type de Gauss.*

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) J. KUNTZMANN, *Méthodes numériques, Interpolation, Dérivées*, Dunod, Paris, 1959, p. 198-202; J. KUNTZMANN, *Chiffres* 1, *Étude de représentations approchées dans le cas de deux variables*, 1958, p. 35-40.

(2) A. MICHEL, *Thèse de 3e cycle (Mathématiques appliquées)*, Grenoble, Faculté des Sciences, 1959.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Ensembles laplaciens de variables aléatoires et fonction brownienne définie dans l'espace de Hilbert.* Note (*) rectificative de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Paul Montel.

A la Note parue récemment [1] sous le même titre, il y a lieu d'apporter la rectification suivante :

Dans l'énoncé du théorème 3, il faut distinguer deux cas, suivant que le nombre des dimensions de $\mathcal{E}_2$ est fini ou infini. Dans le cas fini, le théorème est exact. Dans le cas infini, il est peut-être exact, mais n'est pas actuellement démontré.

(*) Séance du 17 juin 1963.

[1] *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1444.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Un problème de décision séquentielle avec mémoire finie.* Note (*) de M. **Michel Schreiber**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On cherche à rendre maximale la fréquence asymptotique des succès pour une suite de variables aléatoires de Bernoulli quand le paramètre de chaque variable est choisi parmi n nombres fixés $p_1, \ldots, p_n$ en fonction des r derniers résultats. On détermine les stratégies optimales quand $r = 1$, et la meilleure stratégie dans une certaine classe de stratégies quand r est fini quelconque.

Soit $(X_k, k \in Z)$ une suite de variables aléatoires indépendantes de Bernoulli; pour chaque k, la probabilité de « succès » $P\{X_k = 1\}$ est choisie parmi les n nombres $p_1, \ldots p_n$ fixés à l'avance, mais inconnus, $(0 \leqq p_i \leqq 1;\ i = 1, \ldots, n)$. Une stratégie S_r d'ordre r $(0 \leqq r < \infty)$ est, par définition, une règle de choix de $P\{X_k = 1\}$ parmi $p_1, \ldots, p_n$, dépendant uniquement des probabilités $P\{X_{k-r} = 1\}, \ldots, P\{X_{k-1} = 1\}$ et des valeurs prises par $X_{k-r}, \ldots, X_{k-1}$. Si $f(S_r, p_1, \ldots, p_n)$ représente la fréquence asymptotique des succès obtenue par l'utilisation de S_r, on appelle valeur de S_r la fonction symétrique de $(p_1, \ldots, p_n)$

$$W(S_r; p_1, \ldots, p_n) = \inf_{\sigma} f(S_r; p_{\sigma 1}, \ldots, p_{\sigma n})$$

obtenue en faisant varier σ parmi le groupe des permutations de $(1, \ldots, n)$. On se propose de déterminer la classe des stratégies d'ordre r rendant maximale la valeur $W(S_r; p_1, \ldots, p_n)$; on verra que cette classe est indépendante de $(p_1, \ldots, p_n)$.

Seule l'étude dans le cas de deux nombres p_1 et p_2 a été faite jusqu'ici : les stratégies proposées successivement par Robbins [(1), (2)] et Isbell (3), bien qu'assez remarquables, n'ont pas donné de solution définitive, si ce n'est dans des cas particuliers. Contrairement à ces auteurs, nous utiliserons la notion de stratégie aléatoire.

Cas $r = 1$. — On peut entièrement expliciter les stratégies optimales dans ce cas : Soit Φ_{ij} (resp. ψ_{ij}) la probabilité de choisir la probabilité p_j pour X_k sachant qu'un succès (resp. un échec) a été obtenu avec X_{k-1}, pour laquelle p_i avait été choisie. Une stratégie S_1 est complètement définie par le couple (Φ, ψ), où Φ (resp. ψ) désigne la matrice stochastique composée des éléments Φ_{ij} (resp. ψ_{ij}). Si Π_i désigne la probabilité asymptotique de choisir p_i, on a les relations

$$\Pi_j = \sum_i \Pi_i (p_i \Phi_{ij} + q_i \psi_{ij}), \qquad \text{où} \quad q_i = 1 - p_i.$$

De plus, pour toute permutation σ, on note $\Pi_{\sigma i}$ les quantités données par les relations

$$\Pi_{\sigma j} = \sum \Pi_{\sigma i} (p_{\sigma i} \Phi_{ij} + q_{\sigma i} \psi_{ij}).$$

La valeur de S_1, définie par le couple (Φ, ψ), s'écrit

$$W(\Phi, \psi; p_1, \ldots, p_n) = \inf_\sigma\left(\sum_{i=1}^{n} p_{\sigma i}\Pi_{\sigma i}\right).$$

On démontre [démonstration dans (4)] :

THÉORÈME 1. — *Pour tout ensemble fixé de nombres $p_1, \ldots, p_n$, les stratégies définies par les couples (Φ, ψ) tels que :*

1° *Φ est la matrice identité;*

2° *ψ est une matrice irréductible et bistochastique*

sont optimales.

La valeur d'une telle stratégie est

$$W[\Phi, \psi; p_1, \ldots, p_n] = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{p_i}{q_i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{q_i}}.$$

Si pour tout i, $p_i \neq 1$, l'ensemble de ces stratégies constitue la classe des stratégies optimales.

S'il existe un i pour lequel $p_i = 1$, la condition ψ bistochastique n'est pas nécessaire. La classe des stratégies optimales est alors constituée par les couples (Φ, ψ) où Φ est la matrice identité, ψ est une matrice irréductible.

Cas r quelconque. — On désigne par $\Phi^{x_1, \ldots, x_r}_{i_1, \ldots, i_r, i_{r+1}}$ la probabilité de choisir $p_{i_{r+1}}$ pour X_k sachant que $p_{i_1}, \ldots, p_{i_r}$ ont été choisis respectivement pour $X_{k-r}, \ldots, X_{k-1}$ et que les valeurs $x_1, \ldots, x_r$ ont été obtenues ($x_i = 0, 1$). Avec les notations précédentes $W(S_r; p_1, \ldots, p_n)$ s'écrit de la même façon

$$\inf_\sigma\left(\sum_{i=1}^{n} p_{\sigma i}\Pi_{\sigma i}\right).$$

δ_{ij} étant le symbole de Kronecker, on montre [démonstration dans (4)] :

THÉORÈME 2. — *Dans la classe $\mathcal{S}_r$ des stratégies S_r telles que :*

1° $\Phi^{x_1, \ldots, x_r}_{i_1, \ldots, i_r, i_{r+1}} = \delta_{i_r, i_{r+1}}$ *si pour un j* ($j = 1, \ldots, r$), $x_j = 1$;

2° $\Phi^{x_1, \ldots, x_r}_{i_1, \ldots, i_r, i_{r+1}} = A_{i_r, i_{r+1}}$ *si pour tout j*, $x_j = 0$,

les stratégies définies par les matrices A d'éléments $A_{i_r, i_{r+1}}$, irréductibles et bistochastiques sont optimales. La valeur d'une telle stratégie est

$$W[S_r; p_1, \ldots, p_n] = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{p_i}{q_i^r}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{q_i^r}}.$$

Si pour tout i, $p_i \neq 1$, l'ensemble de ces stratégies constitue la classe des stratégies optimales de S_r.

S'il existe un i tel que $p_i = 1$, *la condition* A *bistochastique n'est pas nécessaire. Les stratégies optimales de* $\mathcal{S}_r$ *sont alors celles pour lesquelles* A *est irréductible.*

Ces résultats généralisent le théorème de [2] moins bon que celui de [3]. Ceci est dû à l'hypothèse d'indépendance exprimée par le fait que $\Phi^{0, \ldots, 0}_{i_1, \ldots, i_r, i_{r+1}}$ ne dépend que de i_r et non de $(i_1, \ldots, i_{r-1})$.

Dans une prochaine publication on montrera comment certaines hypothèses peuvent être élargies.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) H. Robbins, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 55, 1952, p. 527-535.
(2) H. Robbins, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 920-923.
(3) J. R. Isbell, *Ann. Math. Stat.*, 30, 1959, p. 606-610.
(4) M. Schreiber, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1963.

(*Institut Henri-Poincaré, Paris.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la dispersion des sommes de variables aléatoires enchaînées*. Note (*) de M. **Millu Rosenblatt-Roth**, transmise par M. Horia Hulubei.

Établissement d'inégalités entre la dispersion de la somme de variables aléatoires en chaîne de Markoff et la somme de leurs dispersions. Ces inégalités ne dépendent pas des variables.

Soient $(\Psi, \mathcal{R})$, $(\overline{\Psi}, \overline{\mathcal{R}})$ deux espaces mesurables, $\psi \in \Psi$, $\overline{R} \in \overline{\mathcal{R}}$ et $\mathfrak{T}(\psi, \overline{R})$ une fonction aléatoire de transition à domaine $(\Psi, \mathcal{R}, \overline{\Psi}, \overline{\mathcal{R}})$. L'expression

$$\alpha(\mathfrak{T}) = 1 - \sup |\mathfrak{T}(\psi, \bar{R}) - \mathfrak{T}(\varphi, \bar{R})|,$$

où le suprémum est pris par rapport à $\psi \in \Psi$, $\varphi \in \Psi$, $\overline{R} \in \overline{\mathcal{R}}$, est le coefficient d'ergodicité [1] de $\mathfrak{T}$.

Une chaîne simple de Markoff étant donnée à l'aide d'une suite quelconque $\mathfrak{T}_i (i \in I = (1, 2, \ldots))$, posons

$$\alpha_i = \alpha(\mathfrak{T}_i), \qquad \alpha^{(n)} = \min_{1 \leq i < n} \alpha_i = 1 - \eta_n > 0,$$

$\mathfrak{T}_{ij}$, fonction de transition du moment i en j $(i < j)$; $\alpha_{ij} = \alpha(\mathfrak{T}_{ij})$ et considérons une suite de variables aléatoires ξ_i à $D\xi_i < +\infty$ $(i \in I)$. Soit $\mathcal{K} = 1 + \sqrt{6}$.

Théorème. — *Si les variables aléatoires* ξ_i $(i \in I)$ *sont liées en chaîne simple de Markoff, existent les inégalités*

$$(1) \qquad A\alpha^{(n)} \sum_{k=1}^{n} D\xi_k \leq D\left(\sum_{k=1}^{n} \xi_k\right) \leq \frac{B}{\alpha^{(n)}} \sum_{k=1}^{n} D\xi_k,$$

où $A = 10^{-2}$, $B = 16\,\mathcal{K}$.

Si $\alpha_i > \rho > 0$ $(i \in I)$, *existent les inégalités*

$$(2) \qquad A \sum_{k=1}^{n} D\xi_k \leq D\left(\sum_{k=1}^{n} \xi_k\right) \leq B \sum_{k=1}^{n} D\xi_k$$

où

$$A = 10^{-2}\rho^{-1}, \qquad B = 16\mathcal{K}\rho^{-1}.$$

Soient ξ', ξ'' deux variables aléatoires, liées en chaîne de Markoff à deux moments, donnée à l'aide d'une fonction aléatoire (ou matrice) de passage à coefficient d'ergodicité α. Soit

$$M\xi' = 0, \qquad M\xi'' = 0, \qquad D\xi' < +\infty, \qquad D\xi'' < +\infty$$

(M, valeur moyenne; D, dispersion).

Lemme 1 :

$$|M\xi'\xi''| \leq \mathcal{K}\sqrt{1-\alpha}\,(D\xi' + D\xi'').$$

Lemme 2 :

$$D\left(\sum_{i=1}^{n}\xi_i\right)\leqq C\left(1-\eta_n^{\frac{1}{2}}\right)^{-1}\sum_{i=1}^{n}D\xi_i,\qquad C=8\mathcal{K}.$$

On sait [(1), (5.16), p. 387] que dans les conditions du lemme 1,

$$|D(\xi'+\xi'')-(D\xi'+D\xi'')|\leqq 2\sqrt{1-\alpha}\left\{D\xi'+(2D\xi'[D(\xi'+\xi'')+D\xi'+D\xi''])^{\frac{1}{2}}\right\}.$$

En notant $x=D\xi'+D\xi''$ à l'aide de l'inégalité

$$D(\xi'_i+\xi'')\leqq 2x,$$

on obtient la relation

$$|M\xi'\xi''|\leqq\sqrt{1-\alpha}\left(x+[2x(2x+x)]^{\frac{1}{2}}\right)=\sqrt{1-\alpha}\,(1+\sqrt{6})\,x,$$

ce qui démontre le lemme 1.

On sait de [(1), (3.14), p. 371] que pour $i<j$,

$$1-\alpha_{ij}\leqq\prod_{k=1}^{j-1}(1-\alpha_k)\leqq\eta_n^{j-i}.$$

Du lemme 1, on a

$$|M\xi_k D\xi_l|<\mathcal{K}\eta_n^{\frac{1}{2}|l-k|}(D\xi_k+D\xi_l).$$

Pour démontrer le lemme 2, on peut supposer, sans réduire la généralité, que $M\xi_i=0$. ($i\in I$). Évidemment, il y a l'inégalité

$$D\left(\sum_{i=1}^{n}\xi_i\right)\leqq\sum_{i=1}^{n}D\xi_i+\sum_{\substack{l,k=1\\l\neq k}}^{n}|M\xi_k\xi_l|.$$

Il est facile d'obtenir les relations

$$\sum_{\substack{l,k=1\\l\neq k}}^{n}|M\xi_k\xi_l|\leqq\mathcal{K}\sum_{\substack{l,k=1\\l\neq k}}^{n}\eta_n^{\frac{1}{2}|l-k|}(D\xi_k+D\xi_l)$$

$$=\mathcal{K}\left\{\sum_{k=1}^{n}D\xi_k\sum_{\substack{l=1\\l\neq k}}^{n}\eta_n^{\frac{1}{2}|l-k|}+\sum_{l=1}^{n}D\xi_l\sum_{\substack{k=1\\l\neq k}}^{n}\eta_n^{\frac{1}{2}|l-k|}\right\}\leqq 4\mathcal{K}\sum_{k=1}^{n}D\xi_k\sum_{r=1}^{\infty}\eta_n^{\frac{r}{2}}$$

$$=4\mathcal{K}\eta_n^{\frac{1}{2}}\left(1-\eta_n^{\frac{1}{2}}\right)^{-1}\sum_{k=1}^{n}D\xi_k<4\mathcal{K}\left(1-\eta_n^{\frac{1}{2}}\right)^{-1}\sum_{k=1}^{n}D\xi_k;$$

$$D\left(\sum_{i=1}^{n}\xi_i\right)\leqq\left[1+4\mathcal{K}\left(1-\eta_n^{\frac{1}{2}}\right)^{-1}\right]\sum_{i=1}^{n}D\xi_i\leqq 8\mathcal{K}\left(1-\eta_n^{\frac{1}{2}}\right)^{-1}\sum_{i=1}^{n}D\xi_i,$$

ce qui démontre le lemme 2.

De la définition de η_n, on a l'inégalité

$$\left(1-\eta_n^{\frac{1}{2}}\right)^{-1}=\frac{1+\eta_n^{\frac{1}{2}}}{\alpha^{(n)}}<\frac{2}{\alpha^{(n)}}$$

à l'aide de laquelle, du lemme 2, on déduit la deuxième inégalité de (1). La première inégalité de (1) s'obtient comme cas particulier de l'inégalité [([1]), (9.2), p. 422].

Les inégalités (2) s'obtiennent de (1), en remarquant que de $\alpha_i > \rho > 0$ ($i \in I$) on déduit $\alpha^{(n)} > \rho > 0$ ($n \in I$).

Ces inégalités jouent, pour les variables aléatoires en chaîne de Markoff, le rôle de l'égalité

$$D\left(\sum_{i=1}^{n}\xi_i\right)=\sum_{i=1}^{n}D\xi_i$$

pour les variables aléatoires indépendantes. C'est pourquoi il serait très important d'établir les valeurs optimales des constantes figurant en (1) *et* (2).

(*) Séance du 20 mai 1963.

([1]) R. L. Dobrouchine, *Teoria Veroyatn*, I, 1956, n° 1, p. 72-89; n° 4, p. 365-425.

PLANS D'EXPÉRIENCES. — *A propos d'un théorème de R. C. Bose.* Note (*) de M. **Jean-René Barra**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Nous voulons montrer ici, sur un exemple, que l'usage des notations ensemblistes pour l'étude des plans d'expériences permet d'améliorer l'exposé et quelquefois d'étendre la validité des résultats. Le théorème ici considéré a été énoncé par Bose, Shrikhande et Parker (1).

1. Introduction. — 1° Soit un ensemble fini E, on appelle *carré latin sur* E une application S (x, y) ; S : E × E → E telle que les restrictions ${}_x\mathrm{S}$ (resp. ${}^y\mathrm{S}$) de S à $\{x\} \times$ E (resp. E $\times \{y\}$) définissent des permutations de E pour tout x (resp. y) de E. *L'ordre du carré latin* est égal au nombre d'éléments de E : ν (E). Deux carrés latins S et S′ sont *orthogonaux* si (S, S′) définit une permutation de E × E.

Un carré S est *diagonal* si

$$\mathrm{S}(x, x) \equiv x, \quad \forall x \in \mathrm{E}.$$

Lemme. — *S'il existe q carrés latins sur* E, *mutuellement orthogonaux, il existe au moins q — 1, carrés latins sur* E, *diagonaux et mutuellement orthogonaux.*

Soient S_α $(\alpha = 1, \ldots, q)$ les carrés latins considérés; on peut toujours supposer qu'ils sont sous forme standard

$$\exists a \in \mathrm{E} \quad \text{tel que} \quad \mathrm{S}_\alpha(a, y) \equiv y, \quad \forall \alpha \text{ et } \forall y \in \mathrm{E},$$

les applications

$$\sum_\alpha (x, y) = \mathrm{S}_\alpha(({}^a\mathrm{S}_1)^{-1}(x), y) \qquad (\alpha = 2, \ldots, q)$$

définissent alors les q — 1 carrés latins cherchés.

2° Un couple ϖ, ϖ' de permutations sur E est une *directrice* du carré latin S sur E, si S $(\varpi(x), \varpi'(x))$ définit encore une permutation de E. Le graphe de la directrice est le sous-ensemble de E × E défini par les couples $(\varpi(x), \varpi'(x))$, où x parcourt E. Si l'on connaît q carrés latins sur E, mutuellement orthogonaux, et si l'on a un système de directrices communes à ces q carrés dont les graphes respectifs forment une partition de E × E, il existe un $q + 1^{\text{ième}}$ carré latin orthogonal aux q précédents d'ailleurs défini par :

$$\mathrm{S}^*(\varpi_i(x), \varpi'_i(x)) = x(i) \qquad [i = 1, \ldots, \nu(\mathrm{E})],$$

où $x(i)$ est une bijection quelconque entre $[1, \nu(\mathrm{E})]$ et E.

3° Pour tout ensemble E, si (E) est la diagonale de E × E, on note

$$\mathrm{E} \otimes \mathrm{E} = \mathrm{E} \times \mathrm{E} - (\mathrm{E});$$

on dira que les parties $\mathrm{G}_1, \ldots, \mathrm{G}_b$ de E, forment une *famille équilibrée sur* E si les ensembles $\mathrm{G}_i \otimes \mathrm{G}_i$ forment une *partition* de E ⊗ E.

Si une partie J de $[1, b]$ est telle que

$$G_i \cap G_j = \emptyset, \quad \forall i, j \in J,$$

on dit que les ensembles G_i $(i \in J)$ forment un *noyau*.

Posons $n = \nu(E)$, on appelle :

Sous-famille de type I, une famille de parties $G_{i_1}, \ldots, G_{i_n}$ telles que

$$\nu(G_{i_1}) = \ldots = \nu(G_{i_n}) = k$$

et que

$$\sum_{j=1}^{n} \chi(x; G_{i_j}) = k, \quad \forall x \in E,$$

où $\chi(x; G)$ est la fonction caractéristique de l'ensemble G.

Sous-famille de type II, un noyau formé de parties ayant le même nombre k' d'éléments et définissant une partition de E (il en découle évidemment que k' divise n). Pour une sous-famille de type I on constate qu'il existe une application

$$x = \varphi(p, j),$$
$$\varphi : [1, k] \times [1, n] \to E,$$

telle que

$$\varphi([1, k] \times \{j\}) = G_{i_j}, \quad \forall j \in [1, n]$$

et que

$$\varphi(\{p\} \times [1, n]) = E, \quad \forall p \in [1, k].$$

On peut donc noter $p(x, j)$ l'indexation ainsi induite sur chaque G_{i_j}.

2. Désignons par $N(n)$ [resp. $N^*(n)$] le nombre maximal de carrés latins d'ordre n (resp. diagonaux), mutuellement orthogonaux.

Théorème. — *S'il existe une famille équilibrée sur un ensemble fini* E, *on a avec les notations du paragraphe* 1, 3°, *l'inégalité*

$$N(\nu(E)) \geq \inf \left\{ \inf_{i \in J} N(\nu(G_i)), \inf_{i \in [1, b] - J} N^*(\nu(G_i)) \right\}.$$

Remarquons qu'en remplaçant $N^*(n)$ par $N(n) - 1$ on a l'énoncé exact du théorème de R. C. Bose; mais la démonstration qui suit fait apparaître un intéressant *principe de « recollement » des carrés latins*.

En effet, soient $S_{i,q}$ $(i = 1, \ldots, b;\ q = 1, \ldots, m)$ (m est le nombre défini par le second membre de l'inégalité du théorème) les carrés latins sur G_i et mutuellement orthogonaux; les carrés latins sur E définis par

$$\left.\begin{array}{lll} S_q = S_{i,q} & \text{sur } G_i \times G_i & (i \in J) \\ S_q = S_{i,q} & \text{sur } G_i \otimes G_i & (i \in [1, b] - J) \\ S_q(x, x) = x, & \forall x \in E - \bigcup_{i \in J} G_i & \end{array}\right\} \quad (q = 1, \ldots, m)$$

sont mutuellement orthogonaux.

3. La structure des carrés latins sur E obtenus par la méthode précédente est très particulière, puisqu'on peut avoir au moins b sous-carrés latins mutuellement orthogonaux; il peut donc être intéressant de chercher les directrices de ces carrés latins.

LEMME. — *Si la famille équilibrée sur* E *admet une sous-famille de type* I *il existe* $k\,(k-1)$ *directrices communes aux* m *carrés latins sur* E *construits par la méthode précédente; les graphes de ces directrices forment une partition du sous-ensemble* G *de* E $\times$ E

$$G = \bigcup_{j=1}^{n} G_{i_j} \otimes G_{i_j}.$$

Les parties G_{i_j} ($j = 1, \ldots, m$) ayant toutes k éléments, on se donne m carrés latins sur $[1, k]$ diagonaux et mutuellement orthogonaux définis par

$$\sum_q (p, p') \qquad (p, p' \in [1, k];\ q = 1, \ldots, m).$$

Définissons alors S_q sur G par

$$x, x' \in G_{i_j}, \qquad x \neq x', \qquad S_q(x, x') = \varphi\Big(\sum_q (p(x, j), p(x', j)), j\Big).$$

Pour tout couple (p, p'), $p \neq p' \in [1, k]$, les couples $(\varphi(p, j), \varphi(p', j))$, où j parcourt $[1, n]$ définissent le graphe d'une directrice satisfaisant aux conditions du lemme.

Supposons alors que la famille équilibrée sur E, soit union de s sous-familles de type I de paramètres respectifs k_σ ($\sigma = 1, \ldots, s$) et de r sous-familles de type II de paramètres respectifs k'_τ ($\tau = 1, \ldots, r$), on pourra construire un nouveau carré latin sur E, orthogonal à ceux fournis par la méthode du paragraphe 2, et donc améliorer d'une unité la borne inférieure fournie par le théorème précédent, si

$$\tau, \tau' \in [1, r], \quad \sup_{\tau'}\Big[\inf\Big(N(k'_{\tau'}), \inf_{\tau \neq \tau'} N^*(k'_\tau)\Big)\Big] \geq 1 + \inf_\sigma N^*(k_\sigma).$$

Application numérique. — Une étude exhaustive assez rapide montre que le théorème considéré ne fournira aucun résultat nouveau pour $n = 14$.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) BOSE, SHRIKHANDE et PARKER, *Can. J. Math.*, 12, 1960, p. 189-203.

(*Institut de Statistique, Paris.*)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Circuits non autonomes du premier ordre.* Note (*) de MM. **Michel Jean** et **Lefteri Siderïades**, présentée par M. Louis de Broglie.

On expose ci-après une théorie mathématique basée sur les principes des méthodes topologiques d'analyse d'un système non autonome régi par une équation différentielle du premier ordre non linéaire. La méthode est appliquée à l'étude d'un circuit électrique constitué par un dipôle dont la caractéristique non linéaire est obtenue par interposition d'un tube. Les résultats des mesures physiques confirment la théorie avec une excellente approximation.

1. *Établissement de la méthode topologique.* — Soit $f(x, y, t) = 0$ (avec $y = dx/dt$) une équation différentielle non linéaire du premier ordre où figure le temps, et régissant le mouvement d'un système physique donné soumis ou non à une excitation extérieure. On désigne par (S) la surface d'équation $f(x, y, t) = 0$ et par (Γ) la famille des courbes intégrales obtenue en asservissant le déplacement du point courant sur cette surface suivant la loi $y = dx/dt$. Dans le plan de phases (x, y) les composantes du vecteur vitesse en un point de (Γ) sont

$$\dot{x} = y,$$
$$\dot{y} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial t}}{\frac{\partial f}{\partial y}} - y\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial y}}.$$

Soit, d'autre part, (E_λ) l'équation différentielle $f(x, y, \lambda) = 0$ associée à l'équation différentielle proposée, où λ est un paramètre. (E_λ) s'interprète comme l'équation différentielle régissant le mouvement du système sous l'effet d'une sollicitation constante définie par $t = \lambda$. Les courbes (C_λ) intégrales de (E_λ) sont les sections planes de la surface initiale par le plan $t = \lambda$. Dans le plan de phases, les composantes du vecteur vitesse en un point de (C_λ) sont

$$\dot{x}_\tau = y,$$
$$\dot{y}_\tau = -y\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial y}}.$$

Ainsi, dans le plan de phases, les projections γ de (Γ) et c_λ de (C_λ) sont telles que c_λ est un lieu de points où toute courbe γ la traverse au temps $t = \lambda$ avec un vecteur vitesse de composantes

$$\dot{x} = \dot{x}_\tau,$$
$$\dot{y} = \dot{y}_\tau - \frac{\frac{\partial f}{d\tau}}{\frac{\partial f}{\partial y}}.$$

La famille des c_λ et les tangentes aux γ donnent alors la topologie des courbes intégrales.

2. *Application : étude d'un circuit série non linéaire excité par une force électromotrice sinusoïdale.* — On réalise le dispositif de la figure 1, équivalent à un dipôle comprenant en série une capacité et une résistance non linéaire. Cette dernière est obtenue avec une résistance R_1 dans le circuit de plaque d'une tétrode à faisceau dirigé, associée à une résistance R_2 qui shunte les électrodes cathode-plaque de la lampe; l'utilisation de la lampe est insitée, la tension de la plaque étant faible. La caractéristique obtenue est ainsi non linéaire.

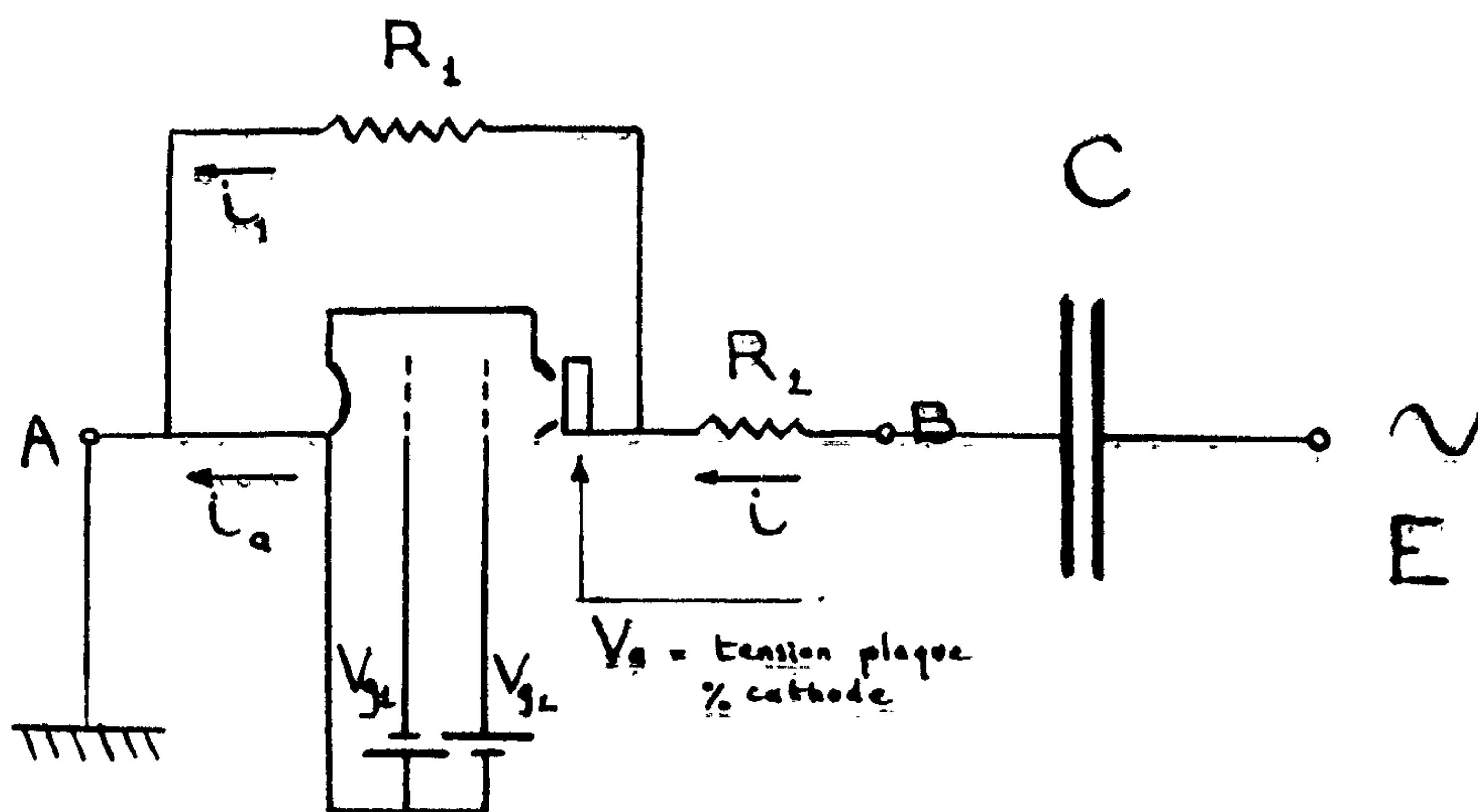


Fig. 1.

Si l'on désigne par q la charge du condensateur, l'équation différentielle du système est de la forme :

$$q + g\frac{dq}{dt} = \mathrm{CE}\sin(\omega t + \varphi),$$

g, fonction dépendant de la caractéristique; soit, encore

$$x + g(y) = \mathrm{F}(t).$$

La surface (S) est un cylindre dont les (C_λ) sont les génératrices. Les projections c_λ ne sont autres que les caractéristiques $v(i)$ du dipôle considéré à une translation près les unes des autres parallèlement à l'axe des x. On trace alors une fois pour toutes la courbe $x + g(y) = 0$, et il est facile, en appliquant la méthode théorique générale, par une construction géométrique, simple pour cet exemple, de déterminer en chaque point de c_λ la tangente aux courbes γ intégrales du système. Il y a en fait deux familles de tangentes, car les Γ dans l'espace sont enroulées sur un cylindre. La topologie montre que toutes les courbes intégrales convergent vers un cycle qui constitue la réponse du système en régime permanent.

La topologie permet de rendre compte de l'évolution de la réponse lorsque l'un des paramètres varie. Par exemple, pour E et C donnés, et ω croissant, on constate un rétrécissement du cycle : la réponse en tension décroît et la réponse en intensité croît, tendant vers une limite quand ω croît indéfiniment; le cycle est alors très pointu. L'expérience confirme entièrement cette évolution.

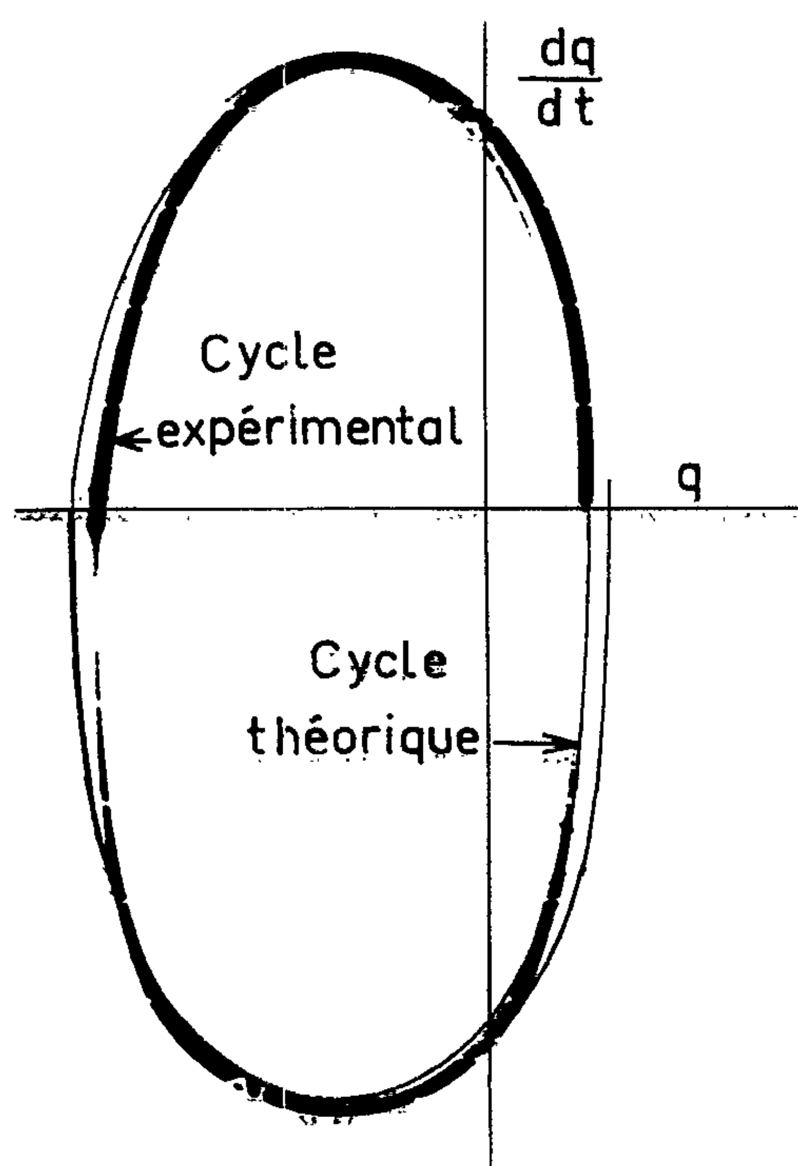


Fig. 2.

On a photographié à l'oscilloscope la réponse du système, puis le cliché a été ramené à l'échelle de nos graphiques. L'impédance interne du générateur déforme légèrement le signal d'attaque et la réponse du système n'est pas aussi fidèle qu'on le voudrait. Cependant, il est intéressant de retrouver qualitativement et quantitativement les caractéristiques observées dans le tracé des courbes intégrales. On peut voir sur la figure 2 que les écarts en amplitude n'excèdent pas 6 %.

(*) Séance du 27 mai 1963.

AÉRODYNAMIQUE. — *Calcul simplifié du potentiel des vitesses sur une aile à bords supersoniques, en écoulement instationnaire.* Note (*) de M. **Rolland Dat**, présentée par M. Robert Mazet.

On considère le problème linéarisé d'une aile portante mince à bords supersoniques animée de mouvements harmoniques dans la direction perpendiculaire à son plan, problème fondamental pour la prévision du flottement des avions rapides : le potentiel des vitesses en un point de l'aile est donné par une intégrale dont le calcul numérique peut être considérablement allégé par une décomposition du noyau en fonctions-percussions.

La donnée du problème est la distribution d'incidence locale sur l'aile vibrante

$$\alpha(x, y, t) = \alpha^*(x, y)\, e^{j\omega t},$$

x et y étant les coordonnées réduites du point considéré.

Le calcul porte sur le potentiel réduit φ qui est de la forme

$$\varphi(x, y, t) = \varphi^*(x, y)\, e^{j\omega t}.$$

La théorie linéaire donne pour φ^* l'expression

$$\varphi^*(x, y) = \frac{2}{\pi} \iint_{(S)} \alpha^*(x_0, y_0)\, K(x - x_0, y - y_0)\, dx_0\, dy_0, \tag{1}$$

avec :

$K = [e^{-j(M^2/\beta^2)kx} \cos(M/\beta^2)\, k\, R]\, K_0$;

$K_0 = (2/\pi R)\, H(x)\, [H(\beta y + x) - H(\beta y - x)]$;

$R = \sqrt{x^2 - \beta^2 y^2}$;

H = fonction échelon unité;

k (fréquence réduite) $= \omega L/V$ (L, longueur de référence; V, vitesse de l'avion);

M = nombre de Mach;

$\beta = \sqrt{M^2 - 1}$;

S est la portion du plan x, y occupée par l'aile;

K_0 présente une singularité intégrable, puisque R peut s'annuler.

Le but recherché est de remplacer K par un autre noyau K′ de façon à faciliter le calcul de l'intégrale (1) tout en conservant la certitude d'obtenir un résultat significatif après intégration.

Pour cela la recherche d'une approximation est effectuée sur l'intégrale

$$P_0(x, y) = \int_{-\infty}^{y} K_0(x, y_0)\, dy_0$$

dont la valeur est constante sur des rayons issus de l'origine

$$P_0(x, y) = \frac{H(x)}{\beta} \left\{ \left(\frac{2}{\pi} \arcsin \beta \frac{y}{x} + 1 \right) [H(\beta y + x) - H(\beta y - x)] + 2H(\beta y - x) \right\}.$$

La fonction approchée P'_0 qui remplacera P_0 est obtenue par une décomposition en échelons

$$P'_0(x, y) = H(x) \sum_{i=-n}^{n} a_i H(\beta y + \nu_i x),$$

avec

$$|\nu_i| \leq 1, \qquad a_i = a_{-i}, \qquad \nu_i = -\nu_{-i}.$$

La précision de cette approximation dépend évidemment du nombre d'échelons, c'est-à-dire de n et du choix des coefficients a_i, mais elle peut être aussi bonne qu'on veut.

La dérivation de P'_0 donne alors une fonction K'_0 qui remplacera K_0 :

$$K'_0(x, y) = \frac{\partial P'_0}{\partial y} = \beta H(x) \sum_{i=-n}^{n} a_i \delta(\beta y + \nu_i x),$$

δ étant la fonction-percussion de Dirac.

En utilisant cette valeur de K'_0, on constitue un noyau schématique qui remplace le noyau K de l'intégrale (1)

$$K'(x, y) = \left[e^{j\frac{M^2}{\beta^2}kx} \cos \frac{M}{\beta^2} kR \right] K'_0.$$

R est une fonction dont les valeurs sont finies ou nulles dans tout le domaine d'intégration. Comme $\delta(\beta y + \nu_i x)$, qui intervient dans K'_0, est nul partout sauf pour $\beta y + \nu_i x = 0$, on peut remplacer βy par $-\nu_i x$ dans R, ce qui permet d'obtenir pour K' l'expression

$$K'(x, y) = \frac{1}{2} \beta H(x) \sum_{i=-n}^{n} a_i [e^{-jg_i kx} + e^{-jh_i kx}] \delta(\beta y + \nu_i x),$$

avec

$$g_i = g_{-i} = \frac{M^2 + M\sqrt{1 - \nu_i^2}}{\beta^2},$$

$$h_i = h_{-i} = \frac{M^2 - M\sqrt{1 - \nu_i^2}}{\beta^2}.$$

En remplaçant K par K' dans (1), on obtient un nombre fini d'intégrales contenant le produit

$$\alpha^*(x_0, y_0)\, \delta(\beta[y - y_0] + \nu_i[x - x_0]).$$

La fonction α^* ayant des valeurs finies ou nulles dans tout le domaine d'intégration, on peut remplacer $\alpha^*(x_0, y_0)$ par $\alpha_i^*(x_0)$ défini par

$$\alpha_i^*(x_0) = \alpha^*(x_0, y_0) \qquad \text{pour} \quad \beta(y - y_0) + \nu_i(x - x_0) = 0.$$

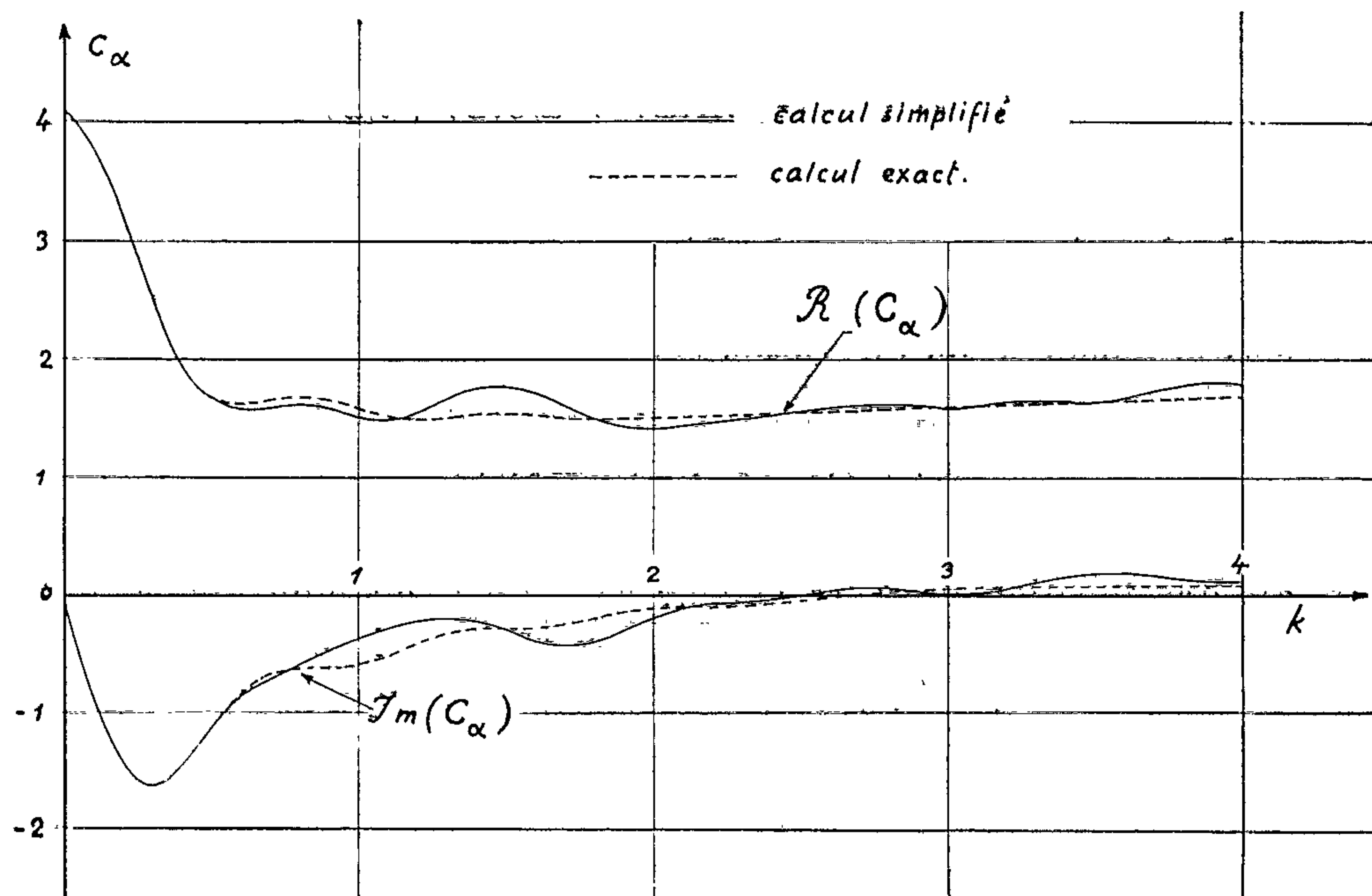
L'intégration suivant y_0 donne alors pour φ^* la valeur approchée

$$\varphi^{*\prime}(x, y) = \frac{1}{2} \sum_{i=-n}^{n} a_i e^{-jg_i kx} \int_{x_i}^{x} e^{jg_i kx_0} \alpha_i^*(x_0)\, dx_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=-n}^{n} a_i e^{-jh_i kx} \int_{x_i}^{x} e^{jh_i kx_0} \alpha_i^*(x_0)\, dx_0.$$

La limite inférieure d'intégration, x_i, est l'abscisse du point d'intersection de la droite

$$\beta(y - y_0) + \nu_i(x - x_0) = 0$$

et du bord d'attaque.



L'intégrale double (1) est donc remplacée par un nombre fini d'intégrations simples suivant des rayons d'équation

$$\beta(y - y_0) + \nu_i(x - x_0) = 0,$$

issus du point d'observation (x, y).

Il en résultera un allégement considérable du calcul, à condition que le nombre de rayons nécessaires pour obtenir la précision désirée reste faible.

La figure 1, qui représente un contrôle effectué sur un cas d'écoulement bidimensionnel dont la solution exacte est bien connue, montre que, dans ce cas, trois paires de rayons ($n = 3$) permettent déjà d'obtenir une précision, en fonction de k, très nettement suffisante pour un calcul de flottement.

Le coefficient calculé pour ce contrôle (choisi parce qu'il est particulièrement significatif) est le coefficient de portance C_α, rapporté à l'incidence, d'une tranche d'aile vibrant en translation. Il est défini par la relation

$$F^* = -\rho V^2 S C_\alpha \alpha^*,$$

F^* étant la portance de la tranche d'aile;
S, la surface;
ρ, la masse spécifique du fluide.

L'incidence $\alpha = \alpha^* e^{j\omega t}$ est constante sur toute la tranche dans ce cas particulier.

Sur la figure ont été portées :
R (C_α) = partie réelle de C_α;
Im (C_α) = partie imaginaire de C_α.

La longueur de référence, L, qui a servi à déterminer la fréquence réduite k, est la corde.

Le calcul a été effectué à Mach 1,1, l'erreur ne pouvant aller qu'en diminuant lorsque le nombre de Mach augmente.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

HYDRAULIQUE. — *Conditions d'apparition des rides d'écoulement et des rides d'oscillation sur les fonds affouillables.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Synthèse des résultats publiés jusqu'à ce jour par l'emploi des mêmes rapports sans dimensions pour les deux sortes de rides.

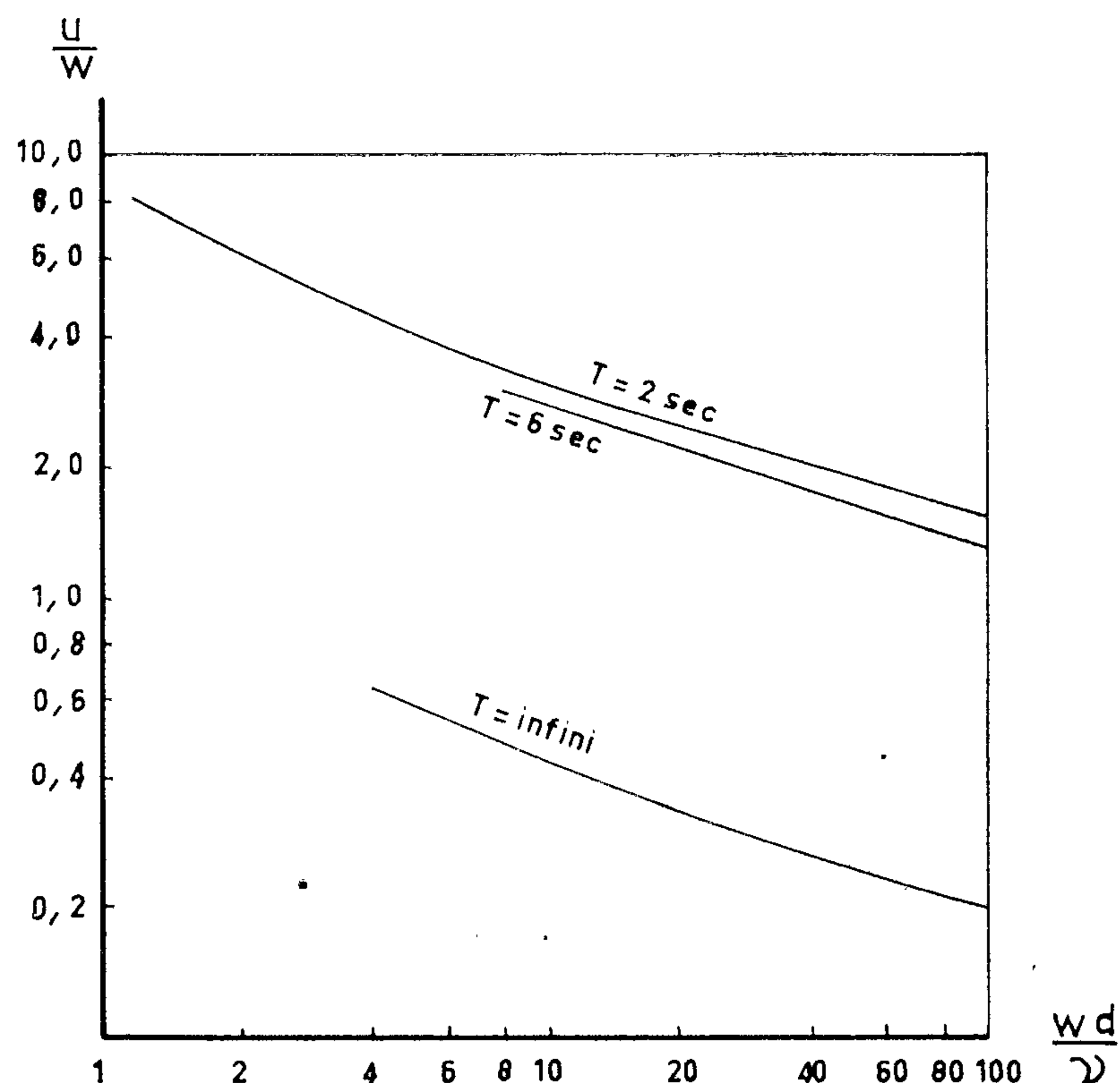
1. Nous avons pensé que l'apparition des rides d'écoulement et des rides d'oscillation sur fonds affouillables ne devait dépendre que des deux rapports sans dimensions suivants :

— rapport entre la vitesse d'érosion u et la vitesse W de chute libre des grains;

— nombre de Reynolds des grains en chute libre (quotient du produit diamètre $d \times$ vitesse de chute libre W par le coefficient de viscosité cinématique ν).

Nous allons montrer qu'il en est bien ainsi, et qu'il est par suite possible de traiter les rides d'écoulement comme des rides d'oscillation de période infinie.

2. Nous avons utilisé à cet effet les résultats que nous avions déjà publiés sur les rides d'oscillation dues à des ondes de 2 à 6 s de période dans une gamme de diamètres et de poids spécifiques étendue ([1]).



Nous avons utilisé d'autre part les résultats classiques de Shields (2) et de Liu (3) sur les rides d'écoulement en assimilant (faute de renseignements plus précis) la vitesse effective d'érosion à la vitesse étoilée, et la vitesse effective de chute libre des grains à la vitesse théorique de chute libre du grain sphérique équivalent.

Nous avons reporté ces deux séries de résultats sur la figure ci-dessus en considérant la moyenne des deux courbes (théoriquement identiques) de Shields et de Liu comme la valeur la plus probablement exacte du rapport u/W pour l'apparition des rides d'écoulement (4).

3. Les courbes obtenues pour $T = 2$ s, 6 s et l'infini sont des courbes parallèles dans un système de coordonnées logarithmiques.

L'existence même de courbes qui traduisent des relations définies confirme la validité du mode de représentation proposé.

Leur parallélisme confirme d'autre part l'identité des deux sortes de rides, qui ne diffèrent que par la période.

4. On pourrait utiliser le même mode de représentation pour les conditions d'apparition des dunes et des antidunes sur les fonds affouillables puisqu'on peut les représenter également par des courbes sur les graphiques que nous avons transformés.

Mais l'incertitude qui règne sur la précision des graphiques actuels pour les dunes et les antidunes nous incite à différer momentanément cet emploi.

5. Le mode de représentation proposé permet de n'introduire les caractéristiques de l'écoulement que dans un seul rapport au lieu de deux, comme on le fait dans les graphiques actuels.

Il permet d'aborder en outre le problème des fonds à large granulométrie puisqu'on peut déterminer le coefficient de traînée (et la vitesse de chute libre) des matériaux de diamètre uniforme qui permettent de représenter schématiquement un mélange donné (5).

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) *IVe Journées de l'Hydraulique*, Paris, juin 1956; *Annales des Ponts et Chaussées* septembre-octobre 1957.

(2) *Mitteilungen der Preussischen Weruschsanstalt für Wasserbau und Schiffbau*, Heft 26, Berlin, 1936.

(3) *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, avril 1957.

(4) Pour ces deux courbes, *voir* Albertson, Simons et Richardson dans *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, février 1958.

(5) Gibert, *Annales des Ponts et Chaussées*, mai-juin et juillet-août 1960, p. 338.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la possibilité de trancher expérimentalement le problème du caractère « complet » de la Mécanique quantique.* Note (*) de Mme **Mioara Mugur-Schächter**, présentée par M. Louis de Broglie.

La possibilité est mise en évidence, par une analyse de la théorie quantique de la mesure, de trancher expérimentalement le problème du caractère « complet » de la Mécanique quantique. Le même procédé permet de vérifier expérimentalement la théorie de la double solution. Il ressort aussi qu'il y a indépendance entre le principe d'incertitude et le caractère indéterministe du formalisme quantique.

ψ étant la fonction qui décrit l'état d'un microsystème S, dans la Mécanique quantique la probabilité $P^{\psi}(V_{i0_G})$ pour qu'une mesure dans l'état ψ d'une grandeur G de S, à laquelle est associé l'opérateur O_G, fournisse la valeur V_{i0_G}, est définie comme égale à la probabilité $P^{\psi}(\varphi_{i0_G})$ pour que, si l'on soumet S aux conditions nécessaires pour créer un état propre de O_G, l'état qu'on obtient soit φ_{i0_G} :

$$(1) \qquad P^{\psi}(V_{i0_G}) = P^{\psi}(\varphi_{i0_G}) = \left| c^{\psi}_{i0_G} \right|^2,$$

où $c^{\psi}_{i0_G}$ est le coefficient de l'état φ_{i0_G}, propre à la valeur V_{i0_G} de G, dans le développement $\psi = \sum_i c^{\psi}_{i0_G} \varphi_{i0_G}$. Les définitions (1), qui attribuent une probabilité non nulle d'être obtenues par une mesure de G dans l'état ψ, exclusivement aux valeurs de G qui appartiennent au spectre $\mathcal{S}^{\psi}_{0_G}$ de G en ψ, constituent au fond une expression quantitative de l'assertion :

(A) *Tout enregistrement objectif d'une valeur bien définie de* G *pour* S *dans l'état* ψ, *se réalise nécessairement dans l'un des états propres* φ_{i0_G} *de* O_G *qu'on peut créer à partir de* ψ, *et fournit donc la valeur propre correspondante.*

Si (A) est vraie, les définitions (1) ont le caractère d'un principe d'origine expérimentale et la théorie quantique est complète. Mais s'il existait une manière de démontrer que — contrairement à (A) — il est possible en certains cas d'enregistrer rigoureusement, par une mesure de G, une valeur de G qui n'appartienne pas à $\mathcal{S}^{\psi}_{0}$, alors (1) paraîtrait avoir le caractère d'un postulat qui restreint arbitrairement la théorie quantique à l'étude des distributions de valeurs propres qu'on peut obtenir à partir de l'état ψ. Nous sommes ainsi conduits à examiner le rôle des états propres dans les processus de mesure et le caractère de nécessité de leur apparition.

— Étant donné un microsystème S dans l'état ψ, sa position $\vec{r}$ et sa quantité de mouvement $\vec{p}$ peuvent, chacune à part, être mesurées rigoureusement, mais elles ne peuvent être simultanément mesurées qu'avec des erreurs soumises à la relation d'incertitude. Donc une grandeur $G = F(\vec{r}, \vec{p})$ ne peut pas être mesurée rigoureusement à un moment t en mesurant simultanément $\vec{r}$ et $\vec{p}$ et en combinant par le calcul les valeurs

obtenues, selon F. Néanmoins on affirme dans la Mécanique quantique que toute grandeur G d'un S dans un état ψ quelconque, peut être mesurée rigoureusement à tout moment, mais pas simultanément avec une autre grandeur ne commutant pas avec elle. Quel est le sens de cette affirmation ? Il ressort du procédé suivant, par lequel on considère avoir réalisé une mesure exacte de G : on soumet S à des conditions physiques $\mathcal{C}_{1G}$, spécifiques de G (passage par un réseau, quand $G = \vec{p}$), à la suite desquelles on admet avoir créé à partir de l'état ψ un état φ_{i0_G} de S propre à O_G, donc dans lequel G a une valeur appartenant au spectre $\mathcal{S}^{\psi}_{0_G}$ de O_G, mais sans savoir lequel de tous les états φ_{i0_G} qu'il est possible de créer à partir de ψ est celui qu'on a obtenu effectivement. On réalise aussi certaines conditions $\mathcal{C}_2$ (passage par une lentille, quand $G = \vec{p}$), dont on admet que, si l'état propre de S obtenu à la suite des $\mathcal{C}_{1G}$ a été φ_{i0_G}, alors, par $\mathcal{C}_2$, S se trouve localisé dans une région R_i de l'espace physique qui est univoquement corrélée à φ_{i0_G} et à la valeur propre respective V_{i0_G}, et où sa présence est enregistrée. Si alors la présence de S est enregistrée en R_i, on considère avoir réalisé par cela un enregistrement, en φ_{i0_G} créé à partir de ψ, de la valeur exacte V_{i0_G} de G appartenant à $\mathcal{S}^{\psi}_{0_G}$. Répétant ce procédé avec S dans l'état ψ, on obtient une distribution de présences de microsystèmes S dans les régions R_i qu'on considère comme une transposition dans l'espace physique de la distribution dans l'espace de la grandeur G, $\mathcal{S}^{\psi}_{0_G}$, calculée théoriquement, des valeurs propres de O_G qu'on peut créer à partir de ψ. La coïncidence de ces deux distributions constitue la justification expérimentale du procédé. Le sens que possède dans la théorie quantique l'expression « mesurer rigoureusement la valeur de G pour S dans l'état ψ » est donc : Créer à partir de l'état ψ un état propre φ_{i0_G} de O_G inconnu et la valeur propre inconnue correspondante V_{i0_G} de G pour S, et identifier la valeur propre créée en déterminant la localisation de S dans une région de l'espace physique qui doit théoriquement être corrélé univoquement à V_{i0_G}. Nommons ce procédé « mesure de G par la localisation de S » (M^G_L).

Les mesures M^G_L ne sont pas les seules possibles : pour $\vec{p}$ [donc pour toutes $G = F(\vec{p})$] les relations d'incertitude permettent aussi — sous certaines conditions que nous ne spécifions pas ici — des mesures exactes d'un autre type, dans lesquelles la valeur de $F(\vec{p})$ n'est pas déduite de l'enregistrement de la simple présence de S dans une certaine région, mais est déterminée par l'interprétation des caractéristiques plus complexes de l'enregistrement d'un effet dynamique de S sur un dispositif approprié (chambre de Wilson, émulsion nucléaire, etc.). Nommons une telle mesure « mesure de $F(\vec{p})$ par effet direct » ($M_D^{F(\vec{p})}$). $M_D^{F(\vec{p})}$ se réduit évidemment à une $M_D^{\vec{p}}$ tout au plus (si la direction de $\vec{p}$ présente elle aussi un intérêt).

La possibilité de mesures $M_D^{\vec{p}}$ joue un rôle essentiel dans le problème du caractère de nécessité de l'apparition des états propres dans les processus de mesure : Pour déterminer un spectre $\mathcal{S}^{\psi}_{0_{\vec{p}}}$, l'obtention de sa transposition dans l'espace physique n'est pas obligatoire, car en effectuant des mesures $M_D^{\vec{p}}$ sur S, dans les états $\varphi_{i0_{\vec{p}}}$ créés à partir de l'état ψ par $\mathcal{C}_{1\vec{p}}$ on peut obtenir le spectre $\mathcal{S}^{\psi}_{0_{\vec{p}}}$ *lui-même*; ou, plus exactement, un spectre $(\mathcal{S}^{\psi}_{0_{\vec{p}}})'$, compatible avec $\mathcal{S}^{\psi}_{0_{\vec{p}}}$ (1), dans le sens qu'il est calculable à partir de $\mathcal{S}^{\psi}_{0_{\vec{p}}}$, en substituant à chaque $\vec{p}_i$ de $\mathcal{S}^{\psi}_{0_{\vec{p}}}$, l'ensemble des $\vec{p}_{ji}$ que $M_D^{\vec{p}}$ doit fournir à cause de l'interaction de S avec le système enregistreur, qui sont répartis autour de $\vec{p}_i$ d'une façon parfaitement aléatoire, et qui peuplent un intervalle $\Delta\vec{p}_{ij}$ d'autant plus étroit que $\vec{p}_i$ est plus grand. Néanmoins, tant que le but est d'établir une distribution de *valeurs propres de* $O_{\vec{p}}$, la création délibérée des états propres $\varphi_{i0_{\vec{p}}}$ demeure évidemment inéluctable. Mais il est naturel de considérer la question :

(Q) *Si l'on ne posait plus comme but d'établir une distribution de valeurs* propres *de* $O_{\vec{p}}$ *dans l'état* ψ, *mais si, sans créer délibérément à partir de* ψ — *par* $\mathcal{C}_{1\vec{p}}$ — *des états propres* $\varphi_{i0_{\vec{p}}}$, *on effectuait tout simplement des mesures* $M_D^{\vec{p}}$ *sur* S *dans l'état* ψ, *est-ce qu'on obtiendrait toujours une distribution compatible avec* (1) $|c^{\psi}_{i0_{\vec{p}}}|^2$, *ou bien obtiendrait-on une distribution de valeurs différente, incompatible avec* $|c^{\psi}_{i0_{\vec{p}}}|^2$?

(Q) revient au problème : (A) est-il vrai pour $\vec{p}$? et l'on voit que :

I. Le principe de Heisenberg ne détermine pas la réponse à (Q) et donc ne constitue pas le fondement physique de (1). D'abord, les démonstrations existantes du principe d'incertitude, qui impliquent nécessairement une distribution (1) des $\vec{p}$, se rapportent exclusivement aux mesures M_L, et donc n'éliminent pas la possibilité d'obtenir une distribution différente de (1) à la suite de mesures $M_D^{\vec{p}}$. En second lieu, même si, à la suite d'une analyse des mesures $M_D^{\vec{p}}$, le principe d'incertitude s'avérait s'appliquer aussi aux actes individuels de mesure de type $M_D^{\vec{p}}$ (contrairement à ce que nous pensons, d'ailleurs), ce fait serait encore également compatible avec les deux solutions possibles pour (Q), car il n'implique pas que les valeurs fluctuées de $\vec{p}$ doivent être « centrées » précisément sur des valeurs propres de $O_{\vec{p}}$.

II. La vérité de (A) pour $\vec{p}$ décide si la théorie quantique est complète. En effet, pour $\vec{r}$, on n'obtient pas un problème de type (Q), car l'espace de la grandeur coïncidant avec l'espace physique, les états propres sont des fonctions δ dans l'espace physique, les mesures M_D et M_L se confondent, et (Q) acquiert un caractère de limite et tautologique qui enlève tout sens au problème (Q) pour $\vec{r}$. Quant aux $G = F(\vec{p}, \vec{r})$, la situation les concernant dérive de celle pour $\vec{p}$.

I et II mettent en évidence le fait que *les définitions* (1) *pour* $\vec{p}$ — *et non le principe d'incertitude — sont le point précis où se trouve la source de la nature indéterministe de l'ensemble du formalisme quantique.*

III. (Q) est vérifiable expérimentalement. Cela revient à dire qu'est vérifiable expérimentalement le problème du caractère complet de la mécanique quantique, examiné théoriquement depuis 35 ans sans résultat concluant. En effet, supposons qu'on compare avec (1) $|c^{\psi}_{io_p}|^2$, la distribution obtenue en répétant une mesure $M_0^{\vec{p}}$ sur S, dans un état ψ où le spectre de $O_{\vec{p}}$ est *discontinu*, et sans créer d'abord délibérément des $\varphi_{io_{\vec{p}}}$ par $\mathcal{C}_{1\vec{p}}$. Si les deux distributions comparées coïncident, (A) est vraie pour $\vec{p}$, donc d'après (II) elle est vraie en général. Les définitions (1) ont alors la qualité d'un principe d'origine expérimentale et la théorie quantique est complète. Mais si la distribution obtenue est différente de $|c^{\psi}_{io_{\vec{p}}}|^2$, il résulte que :

a. (A) est faux pour $\vec{p}$. Une mesure $M_0^{\vec{p}}$, bien qu'elle déterminât rigoureusement une valeur de $\vec{p}$, ne crée pas « automatiquement » (sans $\mathcal{C}_{1\vec{p}}$) un état propre de $O_{\vec{p}}$, et fournit donc une valeur qui peut ne coïncider avec aucune des valeurs propres de $O_{\vec{p}}$ dans l'état ψ. (Entre le principe de Heisenberg et un tel résultat il n'y a aucune incompatibilité.) Les définitions (1) apparaîtraient alors être, pour $G = \vec{p}$, un postulat qui restreint sans support physique la théorie quantique à l'étude d'un sous-domaine de la réalité microphysique investigable objectivement. En ce cas, il serait *démontré expérimentalement* que la théorie quantique est incomplète.

b. En comparant la distribution des $\vec{p}$ obtenue dans l'expérience supposée, avec celle calculée pour ce cas selon la théorie de la double solution, on peut vérifier expérimentalement cette théorie, ce qui paraissait impossible, toutes les distributions d'un autre type que (1) déduites dans cette théorie (celles de $\vec{p}$ aussi) étant considérées comme « cachées ». Il nous semble possible qu'on constatât à cette occasion que la distribution des $\vec{p}$ enregistrée expérimentalement par des $M_0^{\vec{p}}$ pour S dans l'état ψ, soit représentable par une superposition entre la distribution (ordonnée) de M. de Broglie, et une distribution désordonnée exprimant l'existence des fluctuations Bohm-Vigier (si celles-ci sont séparables, en présence de champs, par exemple, des fluctuations parfaitement aléatoires constituant les erreurs de mesure comportées par $M_0^{\vec{p}}$). On pourrait alors étudier expérimentalement les interactions des microsystèmes avec le milieu subquantique.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(80, *rue Botzaris, Paris,* 19e.)

THERMODYNAMIQUE. — *La chaleur spécifique du monocarbure d'uranium à basse température.* Note (*) de MM. **André de Combarieu**, **Paul Costa** et **Jean-Claude Michel**, transmise par M. Louis Néel.

Mesure de la chaleur spécifique d'un échantillon de monocarbure d'uranium entre 1,5 et 4,2°K d'une part, et entre 20 et 85°K d'autre part. Détermination du coefficient γ de la chaleur spécifique électronique et de la température de Debye θ_D du réseau. Ces mesures ont permis de préciser la structure électronique du monocarbure d'uranium.

Les mesures de chaleur spécifique du monocarbure d'uranium ont été faites de façon classique dans un calorimètre adiabatique du type du calorimètre de Nernst. Au-dessus de 20°K on dispose d'un écran dont la température est asservie à celle de l'échantillon par thermocouple différentiel.

L'échantillon (1) sur lequel ont été effectuées les mesures était un cylindre de 16,5 mm de diamètre, pesant 131 g, fondu par bombardement électronique.

Il avait la composition suivante :

— Teneur en carbone : $4,8 \pm 0,05\%$;

— Teneurs en impuretés métalloïdiques en parties par million (poids) :

N_2.	H_2.	O_2.
46 ± 7	21 ± 8	650 ± 50

— Teneurs en impuretés métalliques (parties par million-poids) :

Ag.	Al.	B.	Cd.	Cr.	Cu.	Fe.	K.
$<0,5$	300	$<0,5$	$<0,5$	<4	≤ 20	14	≤ 50
Li.	**Mg.**	**Mn.**	**Na.**	**Ni.**	**P.**	**Pb.**	**Si.**
<2	20	<1	15	<4	~ 100	<3	300

Les figures 1 et 2 montrent la variation de la chaleur spécifique C en fonction de la température T. A basse température C peut être représentée par la formule

$$C = \gamma T + \beta T^3.$$

En portant C/T en fonction de T^2 (*fig.* 3) les points expérimentaux se placent assez bien sur une droite qui, extrapolée pour $T = 0$, nous donne la valeur de γ. Le coefficient β qui est la pente de cette droite, permet de calculer la température de Debye du réseau à basse température.

Nous avons trouvé

$$\theta_D = 320 \pm 10°K \quad \text{et} \quad \gamma = 20,3 \pm 0,5 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{degrés °K}^{-2}).$$

Si l'on suppose que le terme γT représente effectivement la contribution électronique, on peut connaître la contribution du réseau. Pour apprécier l'écart entre nos mesures et une loi de Debye, on a calculé pour différentes températures la température caractéristique θ_D qui ferait coïncider les

valeurs théoriques et expérimentales de la chaleur moléculaire. La valeur à 10°K a été calculée à partir de mesures faites par Westrum [2]. Le tableau ci-dessous montre que l'écart est sensible. Il peut être dû au fait que le spectre réel des fréquences diffère du spectre théorique $N(\nu) = A\nu^2$ utilisé par Debye.

T (°K).......	10	24,5	29,8	39,6	51,1	67	83
θ (°K).......	293	299	295	305	327	352	382

La valeur trouvée pour le coefficient γ est très élevée. Elle indique une très forte densité d'états $n(E_f)$ au niveau de Fermi.

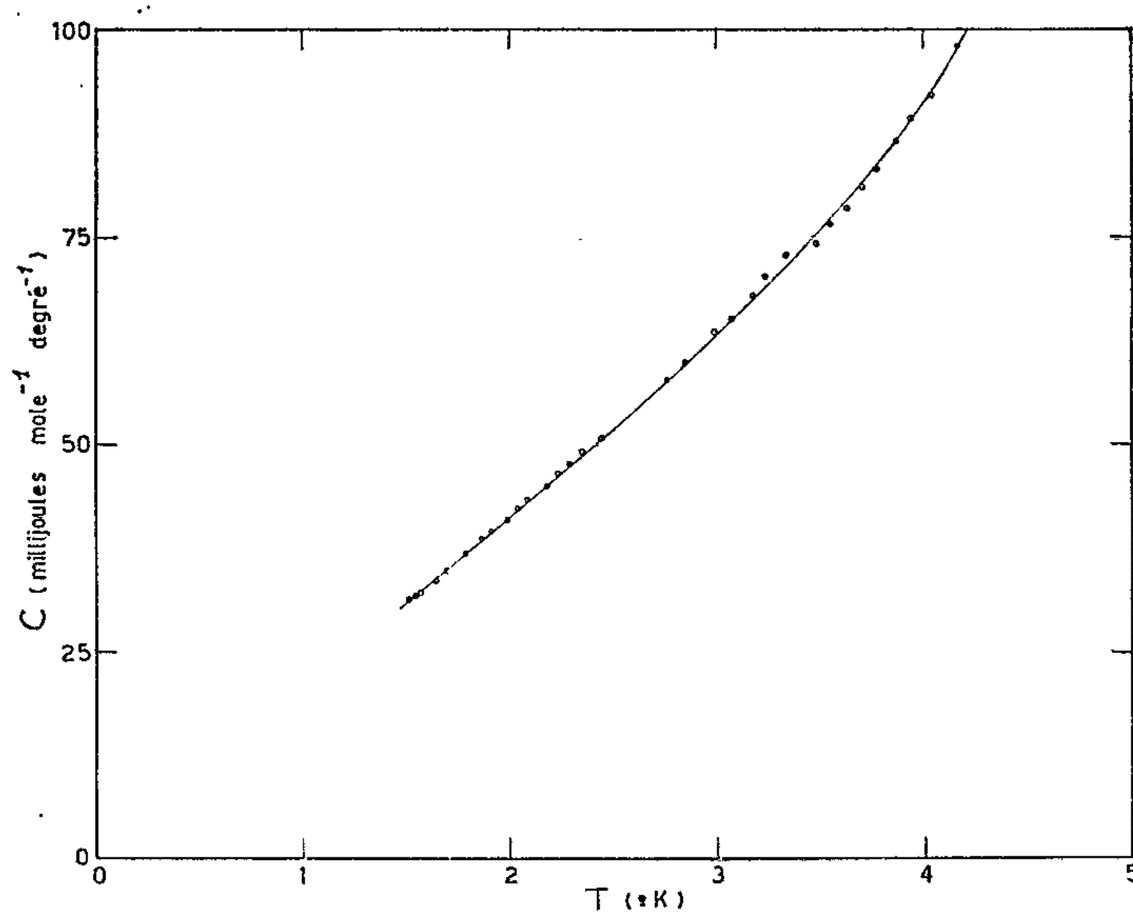


Fig. 1.

La relation

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} n(E_f) k^2$$

donne

$$n(E_f) = 0{,}6 \text{ U. A.} \qquad (e = \hbar = m = 1),$$

$n(E_f)$, nombre d'états par unité d'énergie et de volume.

On a par ailleurs trouvé des valeurs très élevées du pouvoir thermoélectrique, surtout à basse température [3], ce qui indique une valeur très forte de la dérivée du nombre d'états par rapport à l'énergie.

Ces résultats peuvent être expliqués à condition d'admettre la présence au niveau de Fermi d'une bande étroite (d, f). On est ainsi conduit à une description de la structure de bandes analogue à celle proposée par Friedel [4] pour l'uranium.

Dans cette hypothèse deux cas sont encore possibles :

1° L'hybridation entre les différents états, 7 *s*, 7 *p*, 6 *d*, 5 *f* de l'uranium d'une part, 2 *s* et 2 *p* du carbone d'autre part, est suffisamment importante

pour qu'il ne soit pas possible d'admettre une structure présentant deux bandes distinctes et comparable à celle de l'uranium et des métaux de transition ([5]).

2° Les états f et les états d, tout au moins ceux dont la symétrie est favorable (3 sur 5), sont peu perturbés par la présence du carbone dans

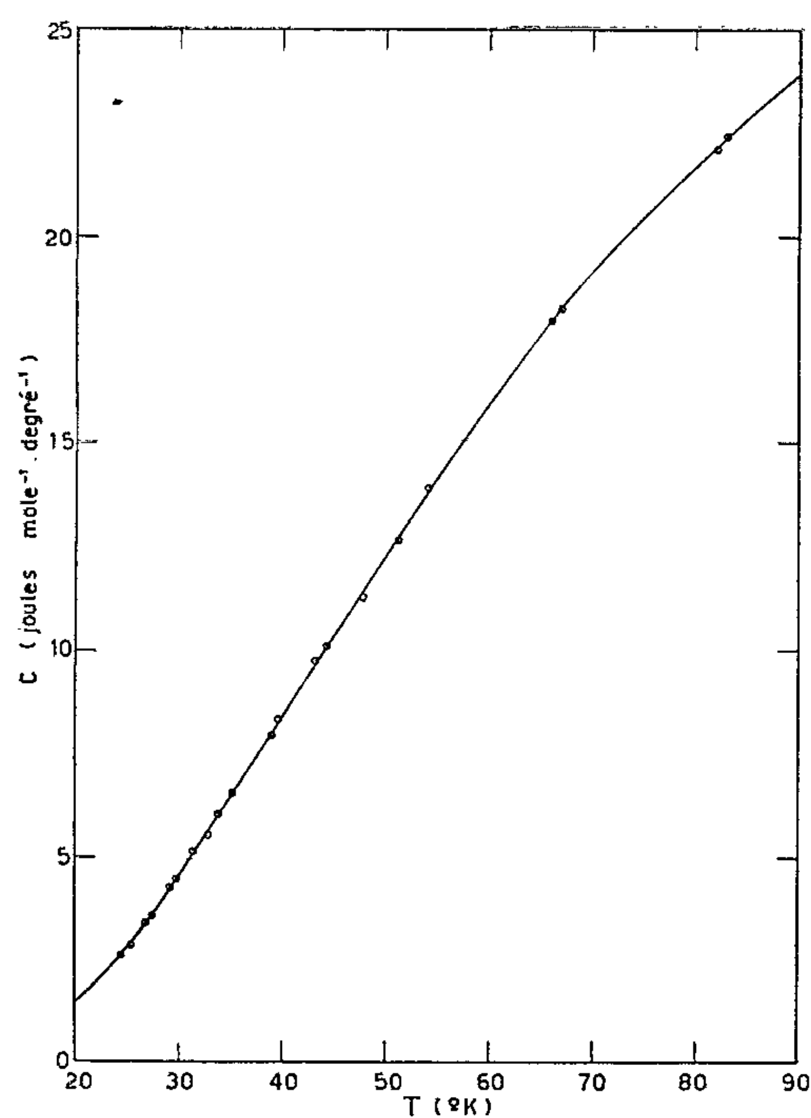


Fig. 2.

le réseau. Dans ce cas, le modèle de Mott doit pouvoir s'appliquer. En faveur de cette hypothèse, on peut noter l'analogie frappante qui existe entre les métaux de transition, les actinides et leurs carbures, en ce qui concerne les propriétés liées à la structure électronique [([3]), ([6])].

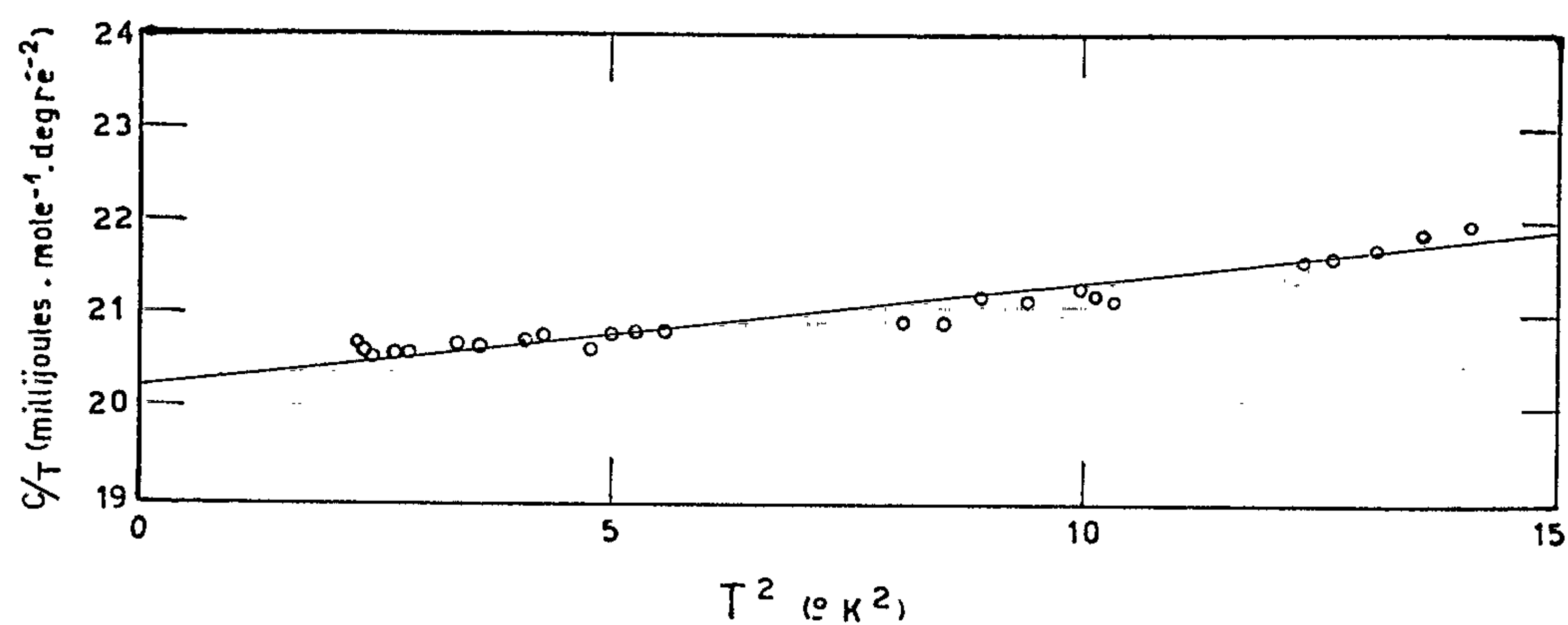


Fig. 3.

Nous avons cherché à mettre en évidence ces résultats dans un calcul de liaisons fortes dans le cas du carbure de titane ([7]). Ce calcul semble justifier la seconde hypothèse et montre en particulier que :

1° Deux états d seulement sont fortement perturbés par les potentiels auxquels les soumettent les atomes de carbone; ils doivent donc perdre leur caractère et conduire, en commun avec les états s et p du métal et du carbone, à une bande très large (10 eV environ) de faible densité d'états.

2° Les trois autres états d au contraire ne sont pratiquement pas affectés par la présence des atomes de carbone, et subsistent sous la forme d'une bande étroite.

3° Les éléments de matrice entre les deux types d'états d étant faibles, il est légitime de les séparer.

(*) Séance du 10 juin 1963.

([1]) L'échantillon et les analyses nous ont été fournis par MM. Accary et Trouvé de la Section de Métallurgie des Combustibles réfractaires du C. E. N. de Saclay.

([2]) E. F. Westrum, T. I. D. 16987, University of Michigan.

([3]) P. Costa et R. Lallement (sous presse).

([4]) J. Friedel, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1956, p. 175-187.

([5]) N. F. Mott et H. Jones, *Metal and Alloys*, Oxford, 1936.

([6]) S. N. Lvov, V. F. Nemtchenko et G. V. Samsonov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 135, n° 3, 1961, p. 577-580.

([7]) P. Costa (sous presse).

(*Centres d'Études nucléaires de Grenoble* et *Fontenay-aux-Roses*.)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur diverses expressions de l'énergie électromagnétique.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour définir l'énergie électromagnétique, il convient de partir du groupe des quatre équations de Maxwell :

Équations sans second membre :

$$(1) \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}\,\mathrm{E}} + \frac{\partial \vec{\mathrm{B}}}{\partial t} = 0,$$

$$(2) \qquad \mathrm{div}\,\vec{\mathrm{B}} = 0\,;$$

Équations avec second membre :

$$(3) \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}\,\mathrm{H}} - \frac{\partial \vec{\mathrm{D}}}{\partial t} = \vec{j},$$

$$(4) \qquad \mathrm{div}\,\vec{\mathrm{D}} = \rho,$$

qui sont écrites ici sous la forme rationalisée. J'adopte le système d'unités M. K. S. A. (Giorgi).

Je multiplie scalairement les membres de l'équation (3) par $\vec{\mathrm{E}}$, ceux de (1) par $-\vec{\mathrm{H}}$; il vient

$$(5) \qquad \vec{\mathrm{E}}.\overrightarrow{\mathrm{rot}\,\mathrm{H}} - \vec{\mathrm{H}}.\overrightarrow{\mathrm{rot}\,\mathrm{E}} = \vec{\mathrm{E}}.\frac{\partial \vec{\mathrm{D}}}{\partial t} + \vec{\mathrm{H}}.\frac{\partial \vec{\mathrm{B}}}{\partial t} + \vec{\mathrm{E}}.\vec{j}.$$

Or, en vertu d'une identité connue du calcul vectoriel, nous avons

$$(6) \qquad \vec{\mathrm{E}}.\overrightarrow{\mathrm{rot}\,\mathrm{H}} - \vec{\mathrm{H}}.\overrightarrow{\mathrm{rot}\,\mathrm{E}} = -\,\mathrm{div}(\vec{\mathrm{E}} \wedge \vec{\mathrm{H}}).$$

Nous pouvons donc écrire

$$(7) \qquad -\,\mathrm{div}(\vec{\mathrm{E}} \wedge \vec{\mathrm{H}}) = \vec{\mathrm{E}}.\frac{\partial \vec{\mathrm{D}}}{\partial t} + \vec{\mathrm{H}}.\frac{\partial \vec{\mathrm{B}}}{\partial t} + \vec{\mathrm{E}}.\vec{j}.$$

Intégrons les deux membres de (7) dans un volume (V) limité par une surface S

$$(8) \qquad -\iiint_{(\mathrm{V})} \mathrm{div}(\vec{\mathrm{E}} \wedge \vec{\mathrm{H}})\,dv = \iiint_{(\mathrm{V})} \left(\vec{\mathrm{E}}.\frac{\partial \vec{\mathrm{D}}}{\partial t} + \vec{\mathrm{H}}.\frac{\partial \vec{\mathrm{B}}}{\partial t} + \vec{\mathrm{E}}.\vec{j}\right) dv.$$

Appliquant au premier membre de (8) le théorème d'Ostrogradski, j'obtiens la relation

$$(9) \qquad -\iint_{(\mathrm{S})} (\vec{\mathrm{E}} \wedge \vec{\mathrm{H}}).d\vec{\mathrm{S}} = \iiint_{(\mathrm{V})} \left(\vec{\mathrm{E}}.\frac{\partial \vec{\mathrm{D}}}{\partial t} + \vec{\mathrm{H}}.\frac{\partial \vec{\mathrm{B}}}{\partial t} + \vec{\mathrm{E}}.\vec{j}\right) dv,$$

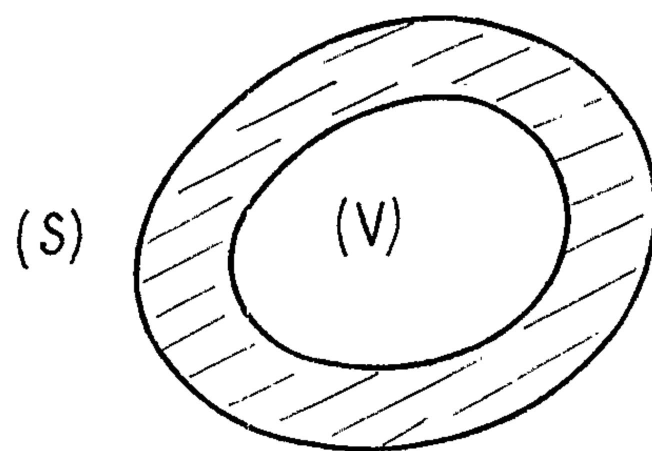
qui exprime le théorème de Poynting. A partir de (9), je puis définir l'énergie électromagnétique, par un raisonnement de thermodynamique.

La surface (S) (*fig.*) est la surface externe d'un solide creux parfaitement conducteur. L'état supraconducteur permet de réaliser cette condition. Je pose qu'à l'extérieur de (S), tous les vecteurs, pseudo-vecteurs ou scalaires des équations de Maxwell (1)-(4) sont nuls. Il vient alors, le long de (S),

$$\iint_{(S)} (\vec{E} \wedge \vec{H}).\vec{dS} = 0, \tag{10}$$

et, par suite, en vertu de (9)

$$\iiint_{(V)} \left(\vec{E}\cdot\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{H}\cdot\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} + \vec{E}.\vec{j} \right) dv = 0. \tag{11}$$



Or la quantité $\vec{E}.\vec{j}\,dv$ représente une puissance. En effet, soit ρ la densité de charge électrique animée d'une vitesse $\vec{u}$,

$$\vec{E}.\vec{j}\,dv = \rho\,dv\,\vec{E}.\vec{u} = \rho\,\vec{E}\cdot\frac{\vec{dl}}{dt}\,dv.$$

La quantité $\rho\vec{E}.\vec{dl}$ est un travail. Si je pose

$$\frac{dW}{dt} = \iiint_{(V)} \left(\vec{E}\cdot\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{H}\cdot\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \right) dv, \tag{12}$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \iiint_{(V)} \vec{E}.\vec{j}\,dv, \tag{13}$$

il vient

$$\frac{d}{dt}(W + \mathcal{E}) = 0. \tag{14}$$

Pour satisfaire à (14), je peux donc définir une densité d'énergie électromagnétique $\mathcal{U}$ par la relation

$$\frac{d\mathcal{U}}{dt} = \vec{E}\cdot\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{H}\cdot\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} + \vec{E}.\vec{j}, \tag{15}$$

ou encore, d'après (5) et (6),

$$\frac{d\mathcal{U}}{dt} = -\operatorname{div}(\vec{E} \wedge \vec{H}), \tag{16}$$

$$\frac{d\mathcal{U}}{dt} = \vec{E}.\overrightarrow{\operatorname{rot} H} - \vec{H}.\overrightarrow{\operatorname{rot} E}. \tag{17}$$

En conséquence, je définis la densité d'énergie électromagnétique par sa différentielle $d\mathcal{U}$

$$d\mathcal{U} = \vec{E}.d\vec{D} + \vec{H}.d\vec{B} + \vec{E}.\vec{j}\,dt = -\operatorname{div}(\vec{E} \wedge \vec{H})\,dt = (\vec{E}.\overrightarrow{\operatorname{rot} H} - \vec{H}.\overrightarrow{\operatorname{rot} E})\,dt, \tag{18}$$

sans faire aucune hypothèse sur les relations entre les inductions et les champs.

Les équations de Maxwell s'expriment à l'aide de deux tenseurs antisymétriques, $\varphi_{\alpha\beta}$ et $f_{\alpha\beta}$, tels que, dans un système improprement euclidien, avec des coordonnées réelles, on ait

$$\varphi^{01} = -\varphi_{01} = E_1, \quad \ldots, \tag{19}$$

$$\varphi^{23} = \varphi_{23} = cB_1, \quad \ldots, \tag{20}$$

$$f^{01} = -f_{01} = cD_1, \quad \ldots, \tag{21}$$

$$f^{23} = f_{23} = H_1, \quad \ldots. \tag{22}$$

Si nous considérons le tenseur de Maxwell

$$\tau_\mu^\nu = \frac{1}{4}\,\delta_\mu^\nu \varphi_{\rho\sigma}\varphi^{\rho\sigma} - \varphi_{\mu\rho}\varphi^{\nu\rho}, \tag{23}$$

et celui de Minkowski,

$$\tau_\mu^\nu = \frac{1}{4}\,\delta^\nu \varphi_{\rho\sigma} f^{\rho\sigma} - \varphi_{\mu\rho} f^{\nu\rho}, \tag{24}$$

sous la forme mixte, on trouve que la composante τ_0^0 est égale, pour le tenseur de Maxwell, à $(1/2)\,(E^2 + c^2\,B^2)$; pour le tenseur de Minkowski, à $(1/2)\,c(\vec{E}.\vec{D} + \vec{H}.\vec{B})$. Ces deux formes correspondent à la densité d'énergie électromagnétique dans le cas du vide; en outre, la deuxième est proportionnelle à cette densité dans le cas des substances pour lesquelles on peut admettre que les inductions sont proportionnelles aux champs

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E}, \qquad \vec{B} = \mu\vec{H}.$$

Dans le cas général où l'on ne fait aucune hypothèse sur les relations entre les champs et les inductions, les composantes τ_0^0 des tenseurs de Maxwell et de Minkowski ne sont pas proportionnelles aux quantités (15), (16) et (17).

(*) Séance du 17 juin 1963.

OPTIQUE. — *Variations, avec l'épaisseur, du facteur de réflexion en surface de couches minces obtenues par évaporation sous vide.* Note (*) de Mlle **Denise Fabre** et MM. **Jacques Romand** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie les variations, avec l'épaisseur du dépôt, du facteur de réflexion superficiel, vide-couche, de couches minces de diélectriques obtenues par évaporation. Ces variations peuvent se relier à la structure de la couche, et l'on en déduit, dans le cadre de la théorie de Bousquet, les dimensions moyennes des irrégularités en profondeur de la surface du dépôt. Application au fluorure de baryum et observation d'un effet de vieillissement.

Rappelons que la méthode de détermination des constantes optiques dans l'ultraviolet lointain, décrite antérieurement ([1]) et applicable aux couches minces produites, en particulier, par évaporation, donne, outre les coefficients ν et $\varkappa$ relatifs à la couche, la valeur du facteur de réflexion en surface, ρ, (vide-couche). Ce facteur ρ, généralement considéré comme une constante, n'est, en fait, pas toujours indépendant de l'épaisseur. Dans le cas du fluorure de lithium par exemple, on observe ([1]), lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, d'abord un palier initial, puis une diminution sensible de ρ. Le caractère des variations de ρ avec l'épaisseur fait penser à un effet de structure superficielle, dépendant naturellement de l'épaisseur. L'examen de quelques couches au microscope électronique montre que la surface des dépôts est constituée, en majeure partie, de grains de dimensions moyennes très inférieures aux longueurs d'onde de notre domaine spectral. Nous pouvons donc nous considérer dans le cas traité théoriquement par P. Bousquet ([2]) d'une surface irrégulière d'équation $z = \varepsilon\,(xy)$ (l'axe z étant perpendiculaire au plan moyen de la surface), de forme telle que, dans la représentation de la fonction $\varepsilon\,(xy)$ par une intégrale de Fourier, les termes prépondérants soient les composantes dont la période spatiale est inférieure à la longueur d'onde. A ces composantes ne correspond aucune énergie diffusée dans des directions réelles; cependant elles conditionnent la forme des ondes régulièrement réfléchie et transmise, et il en résulte pour la surface, des facteurs de réflexion et de transmission différents de ceux relatifs à un dioptre plan. Bousquet montre en particulier, que l'amplitude du champ électrique E''_0 réfléchi par une telle surface séparant deux milieux d'indices 1 et n, a pour expression

$$E''_0 = \frac{1-n}{1+n}\,(1 - 2nk^2\bar{\varepsilon}^2)\,E^i, \qquad (1)$$

où $\bar{\varepsilon}^2$ est l'amplitude quadratique moyenne des irrégularités superficielles, et $k = 2\pi/\lambda$. Le pouvoir réflecteur d'un dépôt dépendra donc, en définitive, de la profondeur des aspérités hérissant la surface; d'autre part, pour une même structure, plus l'indice du matériau sera élevé, plus l'effet sera grand.

Dans notre cas, les mesures s'étendent de part et d'autre de la limite de transparence des corps étudiés; dans la mesure où la taille des grains est très inférieure à la longueur d'onde et où $\varkappa$ reste faible, l'expression (1), dans laquelle on donne à l'indice n sa forme complexe $\nu - j\varkappa$, est encore valable en première approximation ([3]); le facteur de réflexion devient alors

$$\rho = \frac{(\nu-1)^2+\varkappa^2}{(\nu+1)^2+\varkappa^2}\left[(1-2\nu k^2\bar{\varepsilon}^2)^2+4\varkappa^2 k^4\overline{\varepsilon^2}^2\right],$$

d'où, en appelant ρ_0 le facteur de réflexion du dioptre en l'absence d'irrégularités superficielles, et en posant $\rho_0 - \rho = \Delta\rho$:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = 4\nu k^2\bar{\varepsilon}^2\left(1 - k^2\bar{\varepsilon}^2\frac{\nu^2+\varkappa^2}{\nu}\right)$$

pour une épaisseur de la couche caractérisée par des irrégularités superficielles de carré moyen $\bar{\varepsilon}^2$; quand $k^2\bar{\varepsilon}^2 \leqslant 1$, le produit $(\lambda^2/\nu)(\Delta\rho/\rho_0)$ est pratiquement indépendant de la longueur d'onde et fournit immédiatement la valeur de $\bar{\varepsilon}^2$; lorsque $k^2\,\varepsilon^2$ devient plus important, on peut tracer la courbe

$$\frac{\lambda^2}{\nu}\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = f\left(\frac{\nu^2+\varkappa^2}{\nu\lambda^2}\right)$$

relative à une épaisseur donnée, qui doit être une droite; l'ordonnée à l'origine permet d'évaluer $\bar{\varepsilon}^2$ pour l'épaisseur considérée.

Posons

$$k^2\bar{\varepsilon}^2\left(\frac{\nu^2+\varkappa^2}{\nu}\right) = \mathrm{A},$$

d'où

$$\lambda^2\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = 16\pi^2\bar{\varepsilon}^2\nu(1-\mathrm{A}).$$

Nous en déduisons que, si la structure superficielle de la couche correspond au schéma proposé, le profil spectral de la courbe, obtenue en portant $[\lambda^2/(1-\mathrm{A})]\,(\Delta\rho/\rho_0)$ en fonction de λ, doit être similaire de celui de la courbe de dispersion.

Nous avons pris le fluorure de baryum comme exemple; les constantes optiques ont été mesurées suivant la méthode antérieurement exposée ([1]). La valeur de ρ_0 se détermine par la mesure de ρ pour une épaisseur de dépôt d'environ 150 Å, pour laquelle les irrégularités en profondeur ont été considérées comme négligeables.

On peut remarquer (*fig.* 1), la similitude de profil de la courbe de dispersion et des courbes $[\lambda^2/(1-\mathrm{A})]\,(\Delta\rho/\rho_0) = f(\lambda)$ relatives à deux épaisseurs de fluorure de baryum repérées sur une même lame en forme de coin, et respectivement de 1 100 et 2 000 Å environ. Cette figure constitue une confirmation qualitative des hypothèses, sur lesquelles est basée la présente interprétation.

La figure 2 montre les variations de $(\lambda^2/\nu)(\Delta\rho/\rho_0)$ en fonction de $(1/\lambda^2)[(\nu^2+\varkappa^2)/\nu]$ pour les deux épaisseurs considérées. On constate que ces variations sont pratiquement linéaires, aux erreurs expérimentales près.

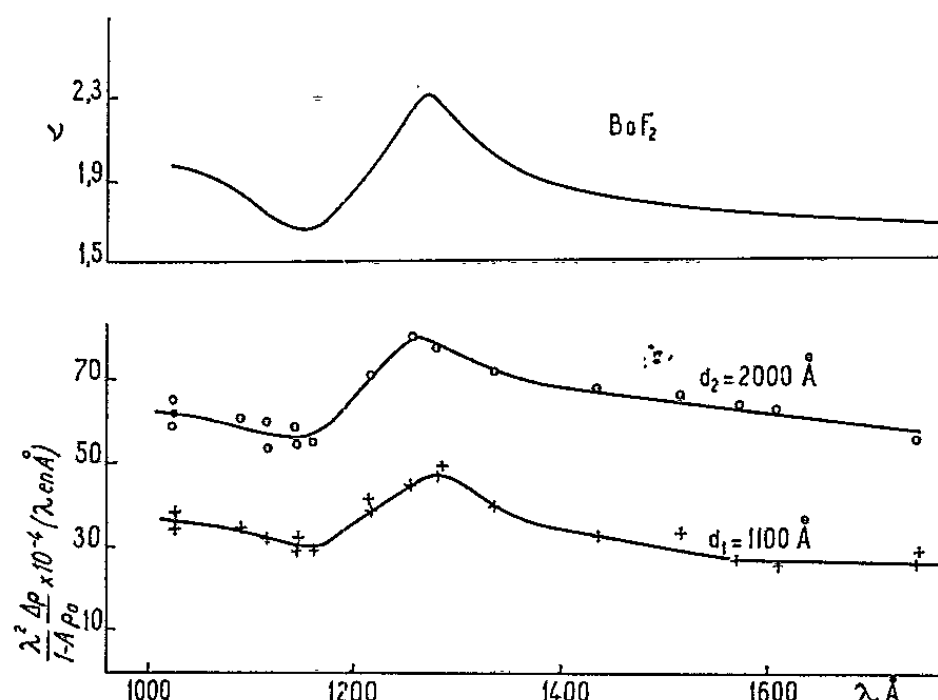


Fig. 1. — Courbe de dispersion du fluorure de baryum.
Courbes $[\lambda^2/(1-A)](\Delta\rho/\rho_0) = f(\lambda)$ relatives à une couche évaporée de fluorure de baryum (âge : 10 jours) pour deux épaisseurs $d_1 \simeq 1\,100$ Å et $d_2 \simeq 2\,000$ Å

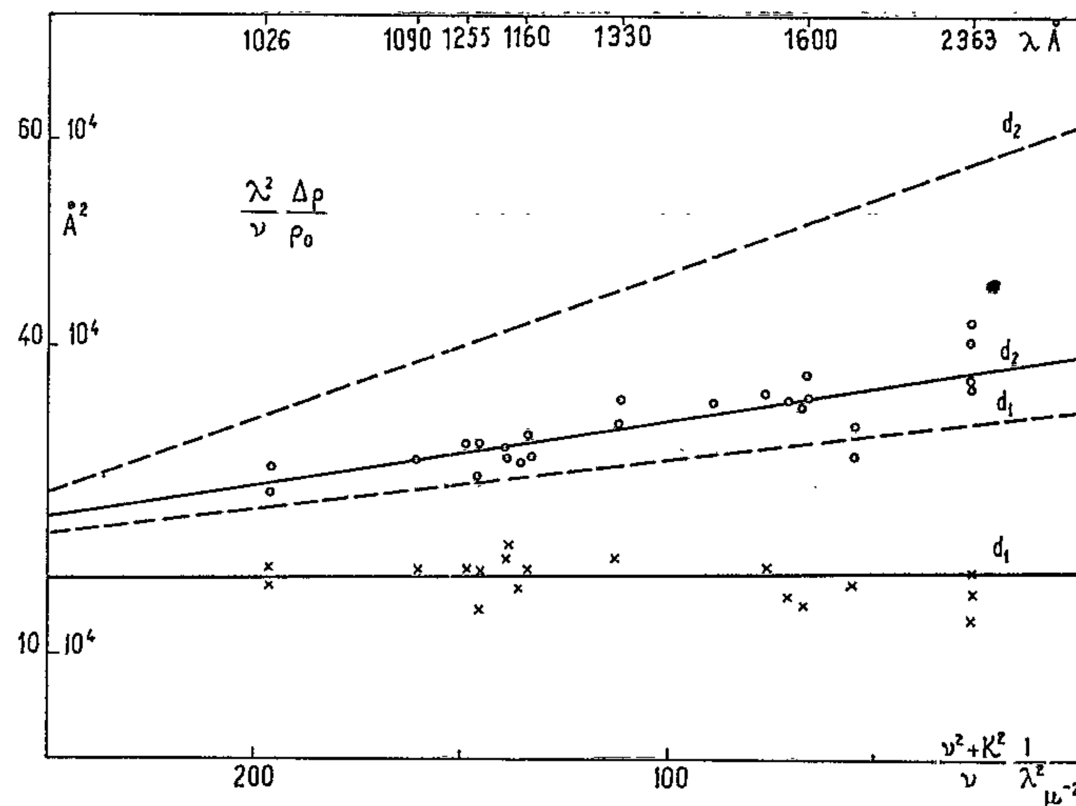


Fig. 2. — Variations de $(\lambda^2/\nu)(\Delta\rho/\rho_0)$ en fonction de $[(\nu^2+\varkappa^2)/\nu\lambda^2]$ relatives à une couche évaporée de fluorure de baryum, pour deux épaisseurs $d_1 \simeq 1\,100$ Å et $d_2 \simeq 2\,000$ Å.
------ âge 1 jour; ——— âge 10 jours.

Les courbes en pointillé sont le résultat de mesures effectuées sur la lame le lendemain de sa réalisation. On déduit de ces courbes :

$$\sqrt{\bar{\varepsilon}_1^2} \simeq 45\ \text{Å} \quad \text{pour } d_1 = 1\,100\ \text{Å}; \qquad \sqrt{\bar{\varepsilon}_2^2} \simeq 65\ \text{Å} \quad \text{pour } d_2 = 2\,000\ \text{Å}.$$

Les courbes en trait plein sont relatives à la même lame, au bout d'une dizaine de jours d'exposition à un vide primaire; la comparaison avec les

mesures effectuées peu après l'évaporation, met en évidence une légère augmentation de ν, d'environ 3 %, surtout sensible vers les grandes épaisseurs. ρ_0 ne change pratiquement pas; en revanche, on peut voir sur la figure 2 que le rapport $\Delta\rho/\rho_0$ s'est notablement modifié. Les valeurs de $\sqrt{\overline{\varepsilon^2}}$ sont devenues respectivement environ 35 et 50 Å.

On peut penser que, lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, au cours de sa formation, les cristallites se développent plutôt en hauteur. En effet, Campbell et coll. ([4]) ont montré, après examen au microscope électronique de films obtenus par évaporation, qu'il en était ainsi dans le cas du fluorure de lithium pour des épaisseurs supérieures à environ 200 Å. D'autre part, on peut penser, qu'avec le vieillissement, les îlots formés auraient tendance à s'étaler et à s'aplatir, d'où une diminution de la profondeur des failles initiales; il doit alors en résulter pour la couche de transition vide-film principal, une augmentation du coefficient de remplissage, donc de l'indice et de ρ; sa contribution à l'indice moyen de la couche a pour effet une légère augmentation de ce dernier avec le temps.

La croissance avec l'épaisseur des couches, de la taille des irrégularités, est probablement due au mécanisme même de formation de ces irrégularités qui seraient formées par des effets d' « ombre » à partir des défauts préexistants du support; un tel mécanisme conduit à une croissance préférentielle des cristallites suivant une direction perpendiculaire au plan de la couche.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) D. Fabre, J. Romand et B. Vodar, *Optica Acta*, 9, 1962, p. 73.

(2) P. Bousquet, *Rev. Opt.*, 41, 1962, p. 277.

(3) Nous avons eu avec M. Bousquet une utile discussion à ce sujet.

(4) D. S. Campbell, D. J. Stirland et H. Blackburn, *Phil. Mag.*, 7, 1962, p. 1099.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE. — *Principe de mesure des faibles variations d'indice d'une couche mince de même nature que son support.* Note (*) de M. **Jean-François Riollet**, transmise par M. Louis Néel.

La détermination du facteur de réflexion d'une telle couche, en fonction de la longueur d'onde permet de mettre en évidence de faibles variations d'indice de la couche mince par rapport au matériau massif. Application à des couches de germanium.

Le coefficient de réflexion R d'une couche mince d'indice n_1, déposée sur un support d'indice n, est donné par la formule classique

(1) $$R = \frac{(1-n)^2 + \left(\frac{n}{n_1} - n_1\right)^2 \operatorname{tg}^2\beta}{(1+n)^2 + \left(\frac{n}{n_1} + n_1\right)^2 \operatorname{tg}^2\beta} \quad \text{(dans l'air)},$$

où l'on a

$$\beta = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda},$$

avec d, épaisseur de la couche; λ, longueur d'onde du rayonnement.

On voit que R passe par des extrémums (R_{min}, R_{max}) pour les valeurs de λ telles que

$$2 n_1 d = k\lambda \qquad (R_{max}),$$

$$2 n_1 d = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \qquad (R_{min}).$$

Nous supposons ici que l'indice de la couche est peu différent de celui du support. On peut écrire alors

$$n_1 = n - \Delta n = n\left(1 - \frac{\Delta n}{n}\right) \qquad \left(\frac{\Delta n}{n} \ll 1\right).$$

Dans ces conditions, le coefficient de réflexion R s'écrit

$$R = \frac{(n-1)^2\left[1 + \left(1 - a\frac{\Delta n}{n}\right)^2 \operatorname{tg}^2\beta\right]}{(n+1)^2\left[1 + \left(1 - \frac{1}{a}\frac{\Delta n}{n}\right)^2 \operatorname{tg}^2\beta\right]},$$

où l'on pose

$$a = \frac{n+1}{n-1}.$$

Le *maximum de* R est alors égal au coefficient de réflexion du support nu :

(2) $$R_{max} = R_0 = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2.$$

Le *minimum de* R peut s'écrire sous forme d'un développement en fonction de $\Delta n/n$:

$$R_{min} = R_0\left[1 + \frac{1-a^2}{a}\frac{\Delta n}{n} + \frac{1-a^2}{a^2}\left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2 + \dots\right]^2.$$

En effectuant l'élévation au carré et en ne gardant que le terme du premier degré, il reste finalement

(3) $$R_{min} = R_0\left(1 - \frac{8n}{n^2-1}\frac{\Delta n}{n}\right).$$

Des formules (2) et (3) on déduit

(4) $$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{max}} = \frac{8n}{n^2-1}\frac{\Delta n}{n}.$$

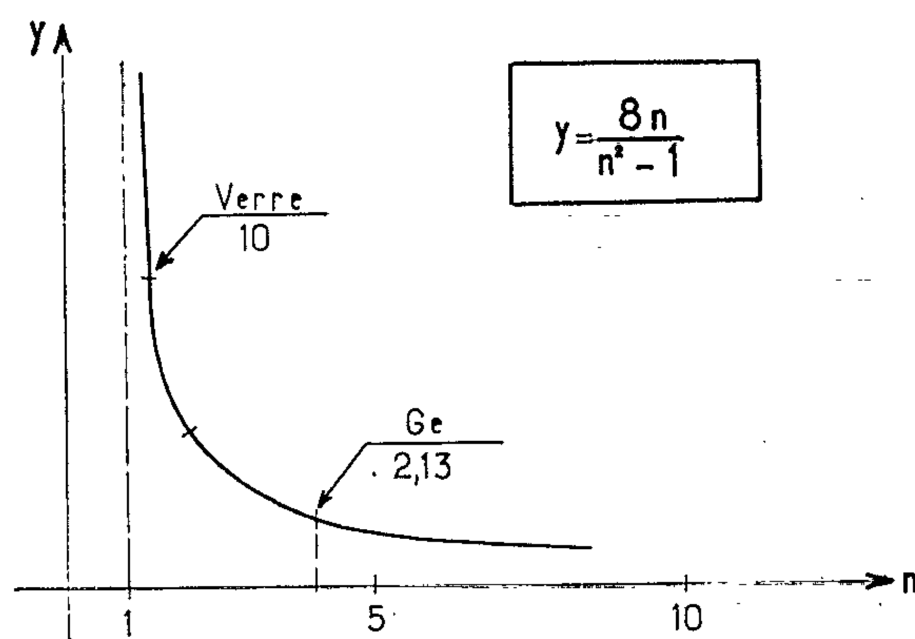


Fig. 1.

Il est intéressant de noter que le coefficient $8n/(n^2-1)$ est supérieur à 1 pour tout $n < 8$, ... La courbe de la figure 1 donne la variation, en fonction de n, du « gain » que procure cette méthode.

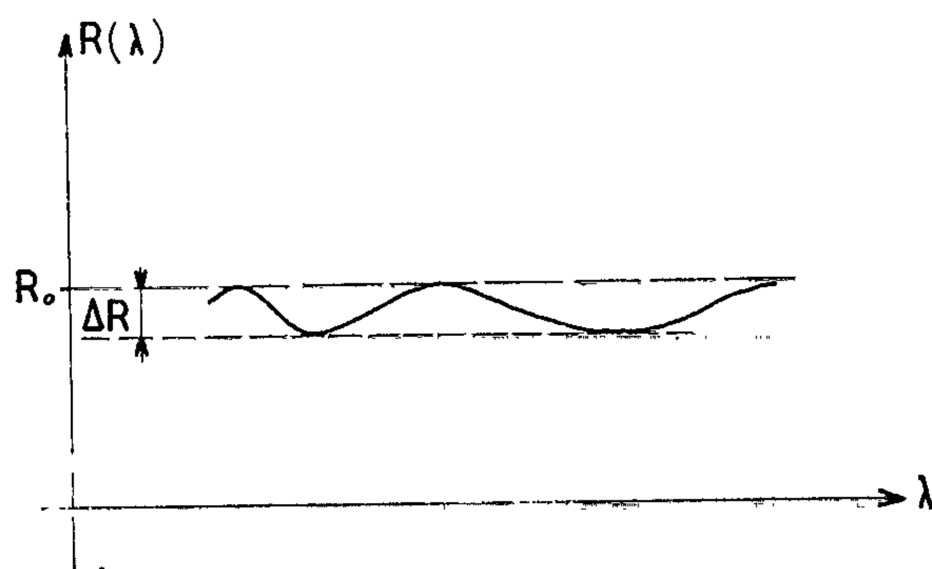


Fig. 2.

Il apparaît donc que *la seule mesure de* $\Delta R/R_0$ *(taux d'ondulation) permet d'évaluer de faibles variations d'indice* de la couche par rapport à son support (*fig.* 2).

En particulier, cette méthode permet d'apprécier des variations *relatives* $\Delta n/n$ bien inférieures à ce que donnerait une mesure absolue de R (seuil de sensibilité de l'appareil de mesure, diffusion par la couche, etc.).

De façon plus précise, en admettant que l'indice n du support soit connu (R_0 s'en déduit facilement) on a pour l'erreur relative commise sur la détermination de $\Delta n/n$:

$$\frac{\delta\left(\frac{\Delta n}{n}\right)}{\frac{\Delta n}{n}} = \frac{\delta\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)}{\frac{\Delta R}{R_0}}.$$

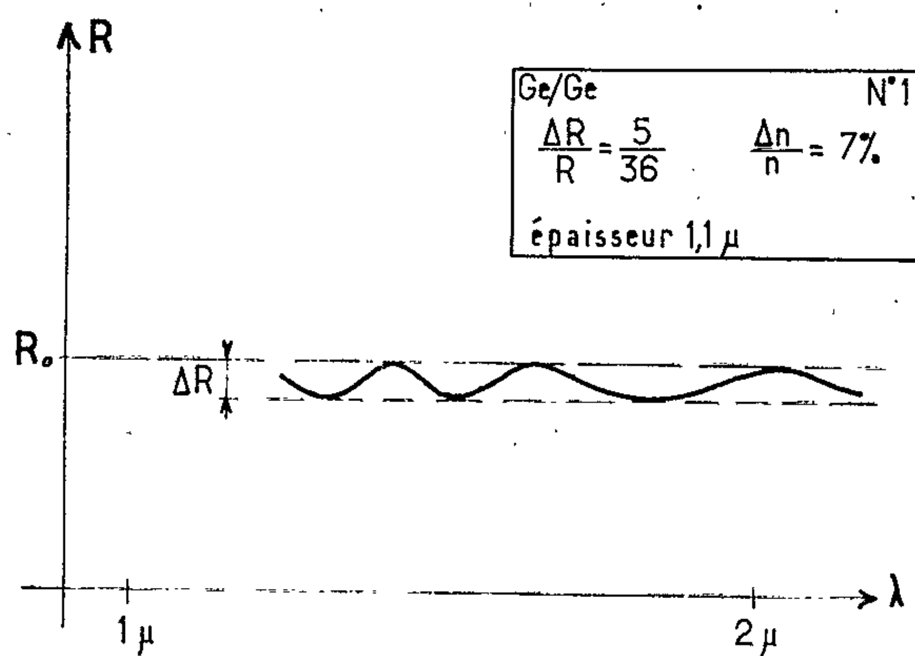


Fig. 3.

Dans le cas, par exemple, où l'on veut mesurer un $\Delta n/n$ de 2 % à 10 % près,

$$\frac{\delta\left(\frac{\Delta n}{n}\right)}{\frac{\Delta n}{n}} = \frac{10}{100},$$

il suffit de déterminer $\Delta R/R_0$ à 10 % près.

Une mesure directe de n (par la mesure de R) exigerait de mesurer R à 2/1000 près !

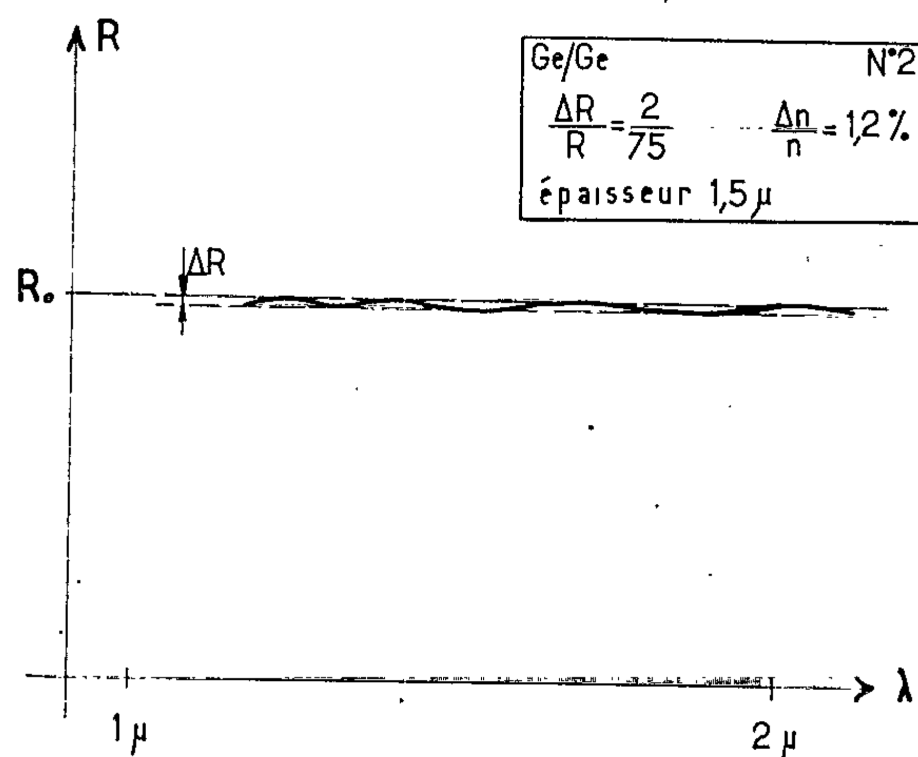


Fig. 4.

A notre avis, cette méthode est utilisable pour l'étude de couches épitaxiques où l'indice de la couche est voisin de celui du support (s'ils sont de même nature).

Nous donnons ci-dessous les enregistrements effectués sur deux échantillons de germanium déposé sur germanium (*fig.* 3 et 4).

Nous remarquons que la couche n° 1 (polycristalline) présente une variation d'indice beaucoup plus grande que la couche n° 2 (monocristalline).

Il semble que la structure cristalline ait une influence plus importante que l'épaisseur (au-delà de 5 000 Å) sur l'indice de la couche.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(*Compagnie Française Thomson-Houston,*
Laboratoire de Physique du Solide, Joinville-le-Pont, Seine.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre de bandes de l'oxyde d'aluminium.* Note (*) de MM. **Maurice Bécart** et **Jean-Marie Mahieu**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous donnons les nombres d'ondes de 16 nouvelles têtes de bandes du système visible $X^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^+$ de la molécule AlO. La source spectrale est une lampe de Schüler à refroidissement par eau.

La partie visible du spectre de la molécule Al O (système $X^2\ \Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^+$), qui donne les bandes bleues et vertes, a été obtenue par des procédés différents : soit à l'aide d'un arc à électrodes d'aluminium ([1]), soit par explosion de fils ([2]), soit par les plasmas ([3]). Nous avons utilisé une lampe de Schüler à refroidissement par eau ([4]). La cathode de 4 mm est en aluminium, le gaz de remplissage est de l'oxygène sous la pression de 2,4 mm de mercure. La lampe fonctionne en régime d'impulsions (25 impulsions/s), la différence de potentiel moyenne aux bornes du générateur étant de 1800V, le courant moyen débité de 90 mA.

Nous avons pu, grâce à des poses de longue durée (2 h), localiser de nouvelles têtes de bandes appartenant, soit à la séquence principale $\Delta V = 0$, soit aux séquences voisines. Dans le tableau qui suit, nous donnons les valeurs de V′ et V″, le nombre d'ondes mesuré et le nombre d'ondes calculé par la formule empirique caractérisant ce système

$$\nu = 20\,646 + 866,1\,V' - 4\,V'^2 - 971\,V'' + 7,2\,V''^2.$$

V′.	V″.	$\nu_{\text{mesuré}}$.	$\nu_{\text{calculé}}$.	V′.	V″.	$\nu_{\text{mesuré}}$.	$\nu_{\text{calculé}}$.
4	4	20 282	20 278	8	9	19 154	19 163
5	5	20 213	20 202	9	10	19 121	19 127
6	6	20 149	20 131	10	11	19 096	19 097
7	7	20 093	20 069	11	12	19 069	19 074
8	8	20 045	20 011				
9	9	19 996	19 961	7	9	18 360	18 357
				8	10	18 332	18 328
10	9	20 752	20 751	9	11	18 313	18 307
11	10	20 699	20 699	10	12	18 293	18 292

Remarques. — 1° Pour la séquence principale $\Delta V = 0$, nos mesures et les valeurs calculées ne diffèrent pas de plus de 4 cm^{-1} jusqu'à la tête de bande $V' = 4$, $V'' = 4$. Ensuite les valeurs divergent assez fortement et cela sur tous les spectres que nous avons obtenus.

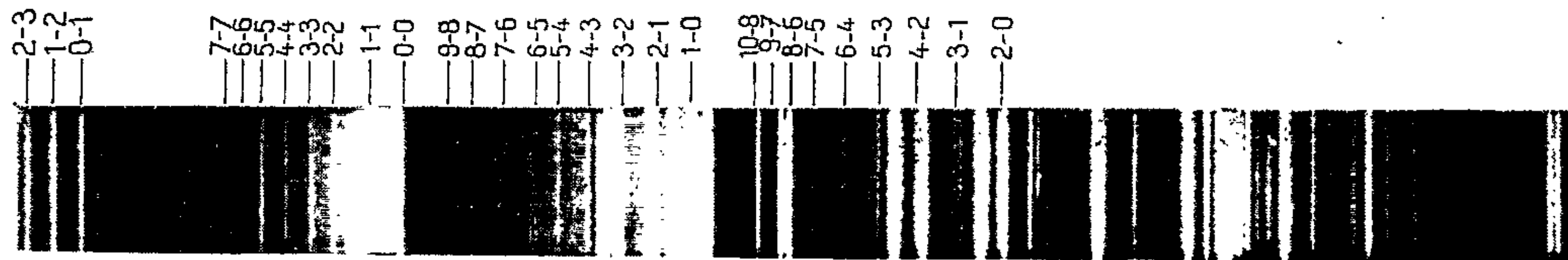


Fig. 1.

2° Pour $\Delta V = \pm 1$ ou $\Delta V = -2$ les écarts redeviennent de quelques cm^{-1}.

3° L'intensité de la tête de bande 6-6 est perturbée par la présence de la raie $\lambda = 4\,962,1$ de Al II.

4° Il semble que la limite visible sur nos spectres de la séquence $\Delta V = -1$ se situe vers 19 046 cm^{-1}.

Une partie des valeurs numériques a été calculée au Centre de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Lille.

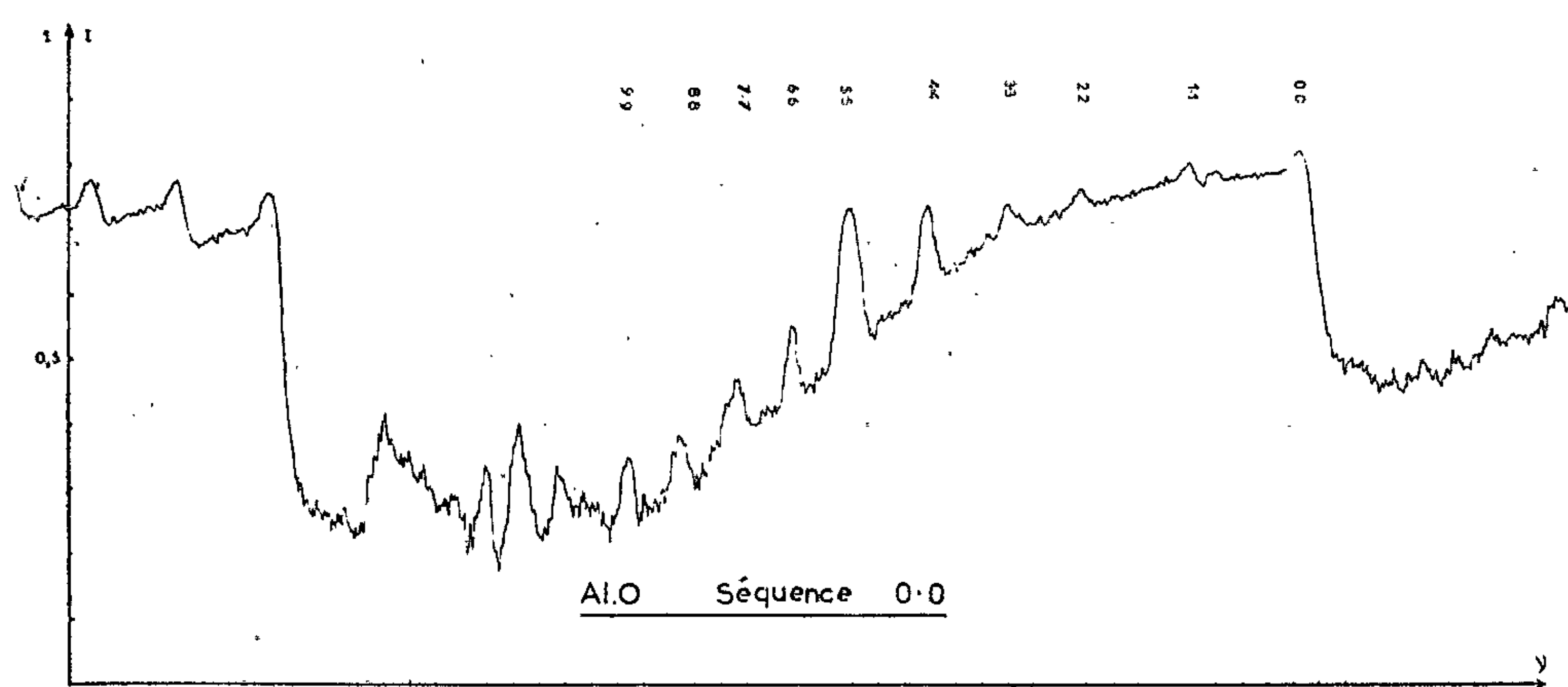


Fig. 2.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(1) R. T. Birge, *Phys. Rev.*, 25, 1925, p. 240, Abst. 21; R. Mecke, *Phys. Z.*, 26, 1926, p. 217; W. C. Pomeroy et R. T. Birge, *Phys. Rev.*, 27, 1926, p. 107, Abst. 21; W. C. Pomeroy, *Ibid.*, 27, 1926, p. 640, Abst. 11 et 29, 1927, p. 59.

(2) E. Bobson et F. Delahu, *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, Cl. des Sc., 23, 1937, p. 408; F. Delahu, *Ibid.*, 23, 1937, p. 604; F. P. Coheur et F. Delahu, *Bull. Soc. Roy. Sc. de Liège*, 10, 1941, p. 176; F. P. Coheur et B. Rosen, *Ibid.*, 10, 1941, p. 405.

(3) R. Edse, Rao Narahari, Strauss et Mickelson, *J. Opt. Soc. Amer.*, 53, 1963, p. 436.

(4) J.-M. Mahieu, *Diplôme d'Études supérieures*, Lille (à paraître en juin 1963).

(*Institut de Physique, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Interprétation des propriétés électriques intrinsèques du semi-métal* HgTe. Note (*) de Mme **Huguette Rodot**, MM. **Michel Rodot** et **Robert Triboulet**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Il a été montré antérieurement (1) qu'on pouvait contrôler avec précision l'écart à la stœchiométrie de monocristaux de tellurure de mercure, en les soumettant à un recuit prolongé à une température T, sous une pression de vapeur de mercure P. Si, T étant fixé, on fait varier P, on obtient des échantillons : de type p, si P est inférieur à une certaine pression P_i, de type n pour $P > P_i$. Pour $P = P_i$, les échantillons sont intrinsèques jusqu'à une température très basse, qui ne dépend que de la précision avec laquelle sont contrôlées les conditions de recuit. La figure 1 montre la variation observée de P_i avec T. Elle est un élément du diagramme PTX (pression-température-composition), qui sera décrit et interprété dans un travail ultérieur.

L'objet de cette Note est la détermination et l'explication des propriétés électriques du tellurure de mercure intrinsèque. La figure 2 représente la concentration des électrons libres d'origine intrinsèque en fonction de la température, n_i (T). n_i est déduit de la constante de Hall R_H, d'après la formule $n_i = 1/e R_H$, car la mobilité des électrons est beaucoup plus grande que celle des trous. Pour les températures comprises entre 100 et 400°K, cette courbe est le résultat de mesures sur une centaine d'échantillons; un faible nombre de ceux-ci étaient encore intrinsèques jusqu'à 20°K et ont permis de tracer le reste de la courbe.

$n_i T^{-3/2}$ n'est pas une fonction exponentielle de 1/T, comme c'est le cas d'un semi-conducteur classique : $n_i^2 = A (m_n m_p)^{3/2} T^3 \exp - (\Delta\varepsilon/k_0 T)$, où $\Delta\varepsilon$ est la largeur de bande interdite, m_n et m_p les masses effectives des électrons et des trous. En fait, n_i est bien de l'ordre de grandeur voulu pour un semi-conducteur vers 300°K, mais décroît très peu quand la température s'abaisse. Ceci semble indiquer qu'il s'agit d'un semi-métal. Cette conclusion a été tirée de mesures d'effet Hall par Harman et coll. (2), qui ont avancé une valeur de 0,10 eV pour le recouvrement des bandes de valence et de conduction. Toutefois les valeurs de n_i citées par ces auteurs sont en contradiction avec la courbe 2.

L'intervalle entre les deux bandes au centre de la zone de Brillouin est égal à $\varepsilon_d = 0{,}01$ eV (3). La bande de conduction est isotrope et à très grande courbure (4) et peut être représentée par la formule de Kane (5); en utilisant la statistique de Fermi, on peut en déduire la relation entre la densité d'électrons n et la position du niveau de Fermi :

$$(1) \quad n = N_c\left[\mathcal{F}_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_0 T}\right) + \frac{15}{4}\frac{k_0 T}{\varepsilon_d}\mathcal{F}_{\frac{3}{2}}\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_0 T}\right) + \ldots\right]; \qquad N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n k_0 T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Ici ε_c désigne le niveau du bas de la bande de conduction, l'origine des énergies étant prise au niveau de Fermi; $\mathcal{F}_i(y)$ désigne les fonctions de Fermi-Dirac, dont on trouve des tables numériques [6] :

$$\mathcal{F}_i(y) = (i+1)\int_0^\infty \frac{x^i\,dx}{1+\exp(x-y)}.$$

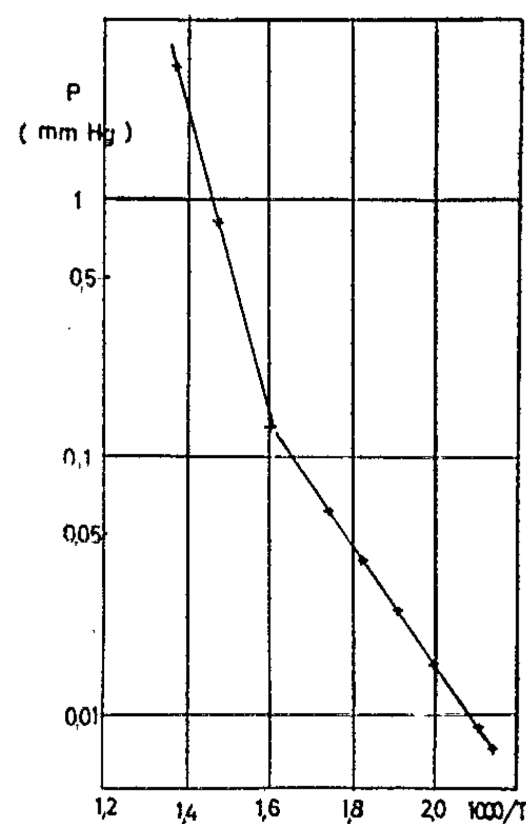


Fig. 1.

Dans la formule (1), le développement du crochet a été arrêté au deuxième terme, qui est beaucoup plus important que le premier et que les suivants; l'erreur qui en résulte est estimée à 10 %.

La bande de valence a une courbure bien inférieure à celle de la bande de conduction; on peut supposer que la masse effective de densité d'états

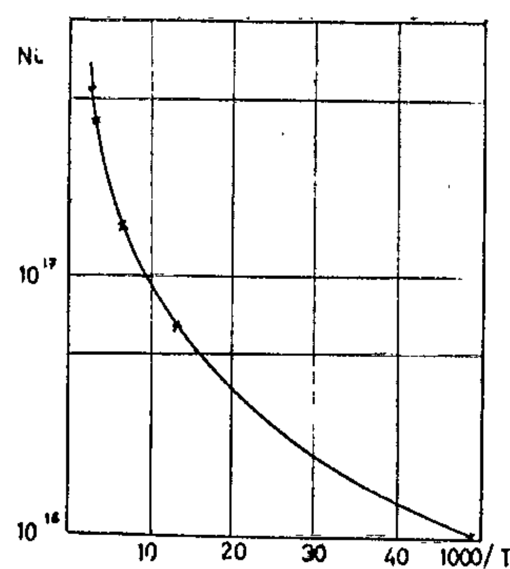


Fig. 2.

des trous m_p y est indépendante de l'énergie, et nous la décrirons par :

$$(2)\qquad p = N_v \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\varepsilon_v}{k_0 T}\right); \qquad N_v = 2\left(\frac{2\pi m_p k_0 T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}},$$

ε_v étant le niveau du haut de la bande de valence. $\varepsilon_c - \varepsilon_v = \Delta\varepsilon$ est positif pour un semi-conducteur, négatif pour un semi-métal.

Au moyen des formules (1) et (2), $np = n_i^2$ peut être calculé en fonction de deux paramètres : $\Delta\varepsilon$ d'une part, et le produit $m_n m_p$ d'autre part (ε_c peut être choisi arbitrairement, car n_i^2 est indépendant de la position particulière du niveau de Fermi).

La figure 3 montre le réseau des courbes n_i (T) en fonction du paramètre $\Delta\varepsilon$, $m_n m_p$ étant fixé et égal à $11 . 10^{-4}\, m_0^2$. Les résultats expérimentaux

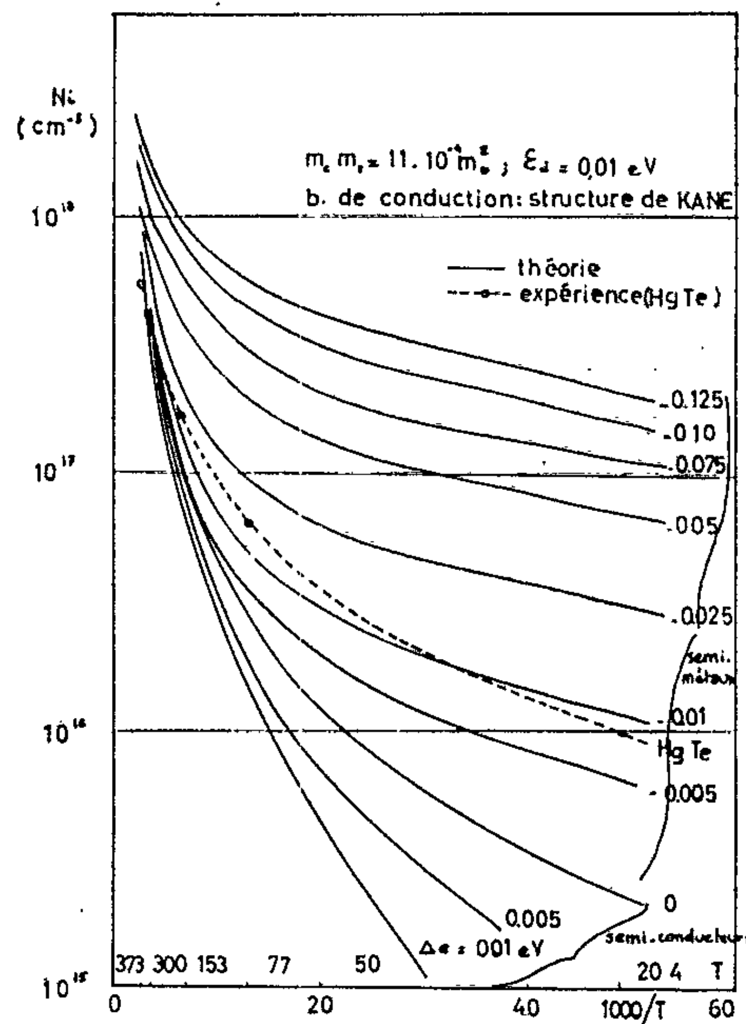


Fig. 3.

de la figure 1 y sont représentés également. On constate un bon accord avec la courbe théorique pour $\Delta\varepsilon = -0{,}01$ eV (à mieux que 10 % près); le choix d'une autre valeur de $m_n m_p$ aurait conduit à un déplacement d'ensemble de courbes vers le haut ou le bas de la figure, de sorte que

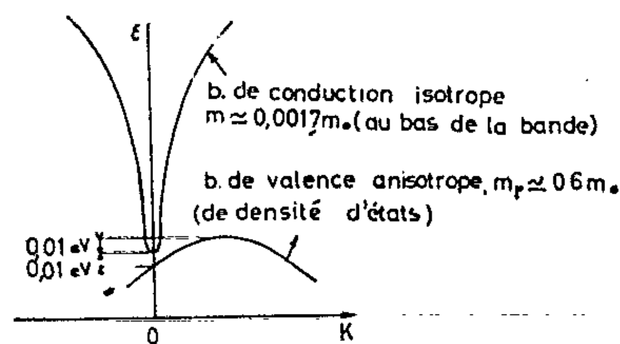


Fig. 4.

les points expérimentaux ne se placeraient plus sur aucune courbe théorique. De minimes variations de $\Delta\varepsilon$ conduisent, comme prévu, à de grandes variations de n_i aux basses températures. En particulier, les semi-métaux et les semi-conducteurs se différencient nettement à cet égard.

Nous conclurons que, pour HgTe, $\Delta\varepsilon$ ne peut être ni positif, ni inférieur à $-0{,}03$ eV : sa valeur la plus probable est $-0{,}01$ eV.

Comme il est vraisemblable que la structure de la bande de valence soit qualitativement semblable à celle des autres composés à structure de blende de zinc, nous proposons le schéma de bandes de la figure 4. On remarquera que l'anisotropie supposée de la bande de valence — qui ne semble pas avoir été encore observée expérimentalement — n'infirme pas la formule (2), car m_p est une masse effective de *densité d'états*, alors que m_n désigne la masse effective *du bord* de la bande de conduction. Par contre, deux incertitudes subsistent qui risquent de fausser le calcul ci-dessus. Pour des valeurs de ε_d et de $\Delta\varepsilon$ aussi petites, on peut se demander, d'une part, si la théorie de Kane s'applique, d'autre part, si un coefficient de température, même faible, de ces énergies ne changerait pas le réseau de courbes théoriques. Toutefois, en l'état actuel de nos connaissances, on ne peut faire aucune hypothèse à ce sujet.

Quant aux masses effectives m_n et m_p, il faut une autre donnée, théorique ou expérimentale, pour leur assigner une valeur. Selon la théorie de Kane et une observation d'Ehrenreich (7), m_n et ε_d sont proportionnels entre eux, pour tous les composés à structure de blende de zinc et à bande de conduction isotrope : $m_0/m_n \simeq V/\varepsilon_d$, avec $V = 20$ eV. Ceci nous conduirait à $m_n = 0{,}0005\ m_0$ et, par suite, à $m_p = 2m_0$. Nous pouvons également utiliser des valeurs antérieurement données pour HgTe impur à 300°K : masse effective de densité d'états $m_{nd} = 0{,}030\ m_0$ (4) pour $n = 1.10^{17}$ cm^{-3} ; masse effective de conductivité $m_{nc} = 0{,}075\ m_0$ (8) pour $n = 6.10^{18}$ cm^{-3}. Ces deux données sont compatibles entre elles, et conduisent à $m_n = 0{,}0017\ m_0$ et, par suite, à $m_p = 0{,}6\ m_0$. Ce couple de valeurs diffère peu du précédent et nous semble le plus vraisemblable.

En conclusion, nous confirmons par l'étude de HgTe intrinsèque, que ce composé est un semi-métal; les bandes de valence et de conduction s'y recouvrent de 0,01 eV. Des valeurs probables des masses effectives sont : m_n (au bas de la bande de conduction) $\simeq 1{,}7.10^{-3}\ m_0$, m_p (masse effective de densité d'états dans la bande de valence) $\simeq 0{,}6\ m_0$.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) H. Rodot et R. Triboulet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 852.

(2) A. J. Strauss, T. C. Harman, J. G. Mavroides et D. H. Dickey, Communication à la *Conférence internationale sur la Physique des semi-conducteurs*, Exeter, 1962.

(3) A. Quilliet, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 15 A.

(4) M. Rodot, Communication à la *Conférence internationale sur la Physique des semi-conducteurs*, Prague, 1960.

(5) E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1957, p. 249.

(6) J. S. Blakemore, *Semi-conductor Statistics*, Pergamon Press, London, 1962.

(7) H. Ehrenreich, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2155.

(8) M. I. T. Annual Report *Material science and Engineering*, p. 326.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Conductivité de la glace aux basses températures.*

Note (*) de Mlle **Danielle Magnan** et M. **André Kahane**, présentée par M. Louis Néel.

L'étude de la conductivité de la glace à basse température sous tension électrique élevée W a mis en évidence une loi de la forme $i = kW^2$, ce qui révèle l'existence d'un courant ionique (protonique) limité par charges d'espace.

De nombreuses études sur les propriétés électriques de la glace ont été réalisées depuis une dizaine d'années [une revue d'ensemble en est donnée par Gränicher (1)]. Ces études ont été pratiquement limitées au domaine de température 0°C, — 70°C. En effet, au-dessous de — 70°C, la durée du temps de relaxation de la glace interdit toute mesure en courant alternatif, même de très basse fréquence, et les mesures en courant continu, peu reproductibles, dépendent apparemment de l'histoire antérieure du cristal. Nous avons tenté ces mesures sur des monocristaux d'assez grandes dimensions (cylindres de diamètre : 28 mm, de hauteur : 9 mm) entre — 80 et — 150°C sous des tensions élevées (50 000 V) fournies par un générateur électrostatique. Dans toutes les expériences, l'axe optique du cristal était parallèle au champ. Pour faciliter la conduction protonique dans l'échantillon, nous avons utilisé des électrodes recouvertes de « platine platiné », mises en contact avec le cristal de glace grâce à un mince film, soit d'acide sulfurique, soit de glycérine. De telles électrodes sont utilisées en chimie comme fournisseurs de protons. Le platinage s'obtient par électrolyse d'une solution d'acide chloroplatinique en mettant un fil de platine à l'anode et les électrodes qu'on veut platiner à la cathode.

Dans ces conditions, en attendant pour chaque mesure l'établissement de l'intensité de régime permanent [en extrapolant la courbe donnée par Auty et Cole (2) le temps de relaxation de la glace à — 120° est de l'ordre de 3 h], nous avons pu obtenir des résultats reproductibles; la variation de l'intensité en fonction de la tension W entre 10 000 et 50 000 V n'est visiblement pas ohmique et, en représentant (*fig.* 1) la loi de variation de i en fonction de W^2, on constate que cette loi est à peu près parabolique à partir de — 100°C.

L'interprétation de ce phénomène se relie, pensons-nous, à la théorie du courant limité par charges d'espace de Mott et Gurney (3). La mise en évidence expérimentale d'un courant limité par charges d'espace dans les solides a été récemment réalisée pour un semi-conducteur électronique, le sulfure de cadmium (4), et pour un conducteur protonique, le borax (5). C'est sans doute le même phénomène qui est à l'origine de la loi $i = kW^2$ que nous avons observée pour la glace.

On peut transposer à la glace la théorie de Mott et Gurney (relative à la conduction électronique) de la manière suivante :

1° on admettra que, sous les tensions élevées, le courant est transporté par des vacances de protons de charge $-q$, de mobilité μ, de densité p;

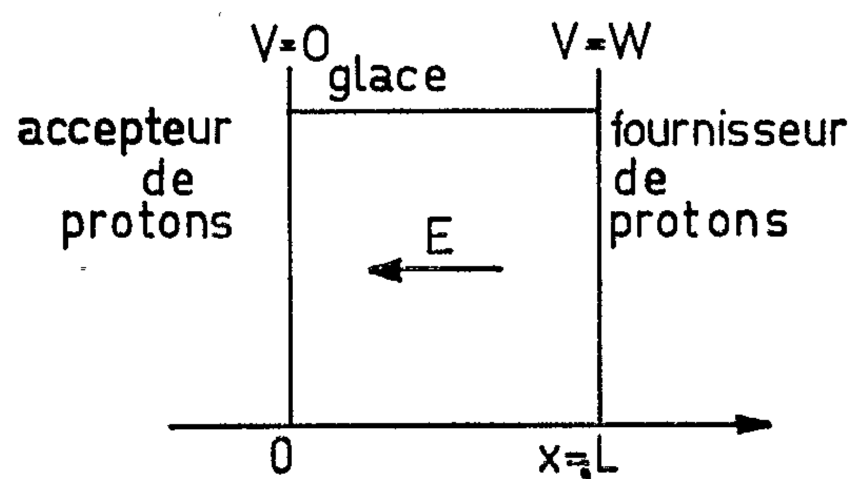


Fig. 1.

2° on négligera le courant de diffusion lié aux fluctuations de densité puisqu'on opère à basse température et sous champ extérieur élevé;

3° on ne tiendra compte, dans la charge électrique volumique du cristal, que du seul effet des vacances de protons.

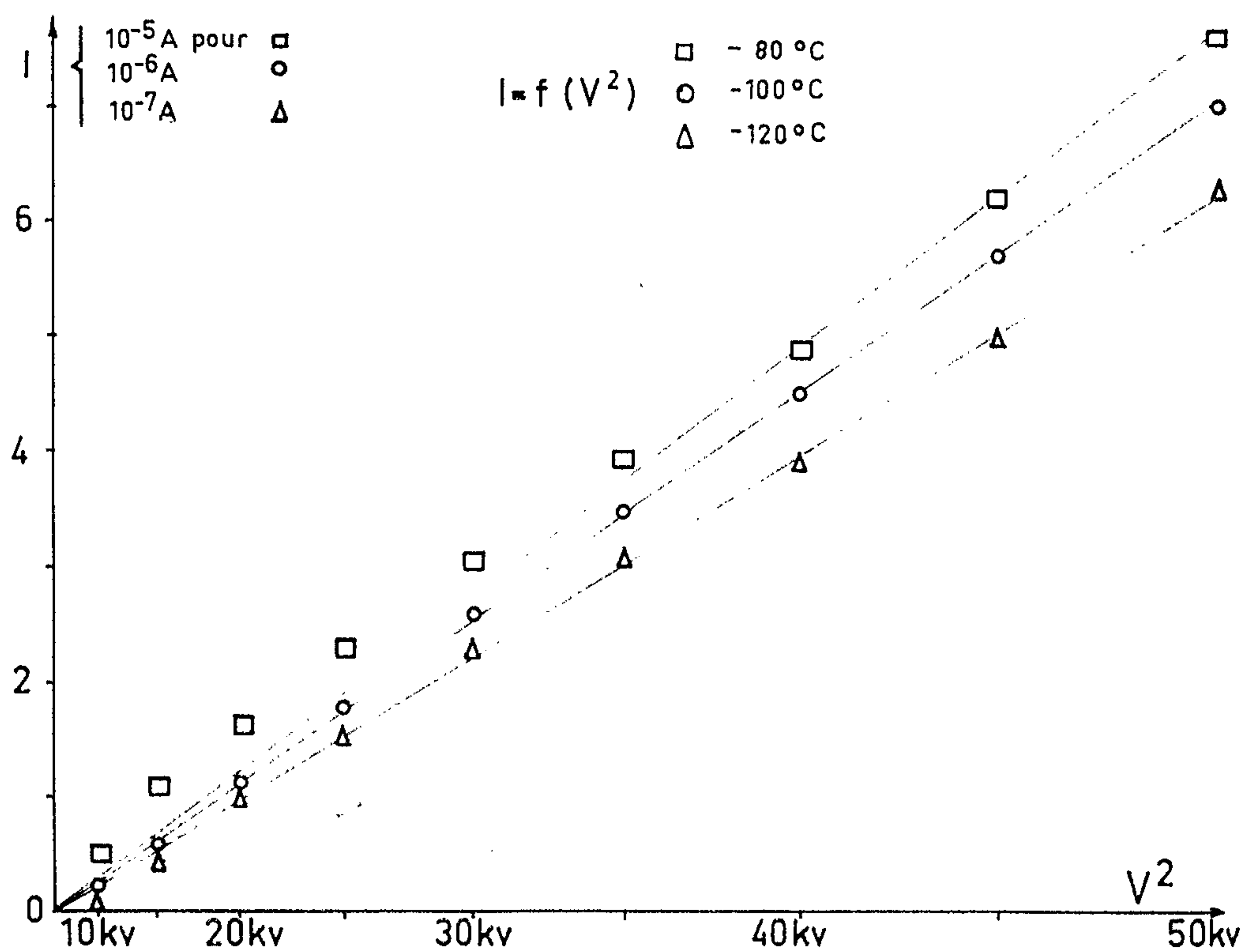


Fig. 2.

Les équations en régime permanent permettant de calculer j, densité du courant, s'écrivent avec les notations de la figure 2,

$$E = -\frac{dV}{dx}, \tag{1}$$

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{qp}{\varepsilon}, \tag{2}$$

$$j = -\mu q p E; \tag{3}$$

d'où l'on tire la relation entre densité de courant et tension appliquée entre les électrodes :

$$j = V^2 \frac{9\varepsilon\mu}{8L^3}. \tag{4}$$

Cette formule n'est strictement valable que pour $L \gg x_0$, où L est l'épaisseur du cristal et x_0 la quantité $\varepsilon j/2\mu q^2 p_0^2$; p_0, la concentration de vacances pour $x = 0$ (c'est-à-dire au voisinage de l'électrode accepteur de protons), doit être assez importante pour que la condition $L \gg x_0$ soit réalisée.

Nous avons cherché à confirmer cette théorie en étudiant un échantillon taillé successivement à une épaisseur de $e_1 = 0{,}9$ cm, puis de $e_2 = 0{,}39$ cm, ce qui donne un rapport $(e_1/e_2)^3 = 12{,}2$. A — 80°C, pour V = 50 kV, nous avons trouvé un rapport i_2/i_1 voisin de 9,6. En fait, l'expérience ne peut être jugée actuellement satisfaisante à cause de l'imprécision sur la mesure de la température au voisinage de l'échantillon et des expériences plus précises restent à faire.

En admettant la validité de la formule (4), les expériences décrites permettent d'évaluer la mobilité des vacances de protons *indépendamment* de leur concentration, ce qui n'est pas possible dans les expériences de conduction ohmique. En prenant pour ε la valeur constante 100 entre — 80 et — 120°C, les résultats sont les suivants :

$$\mu_{-80^\circ C} = 1{,}4 \cdot 10^{-7}\ m^2 . V^{-1} . s^{-1},$$
$$\mu_{-100^\circ C} = 1{,}3 \cdot 10^{-8}\ m^2 . V^{-1} . s^{-1},$$
$$\mu_{-120^\circ C} = 1{,}2 \cdot 10^{-9}\ m^2 . V^{-1} . s^{-1}.$$

(*) Séance du 17 juin 1963.

[1] H. GRÄNICHER, *Phys. Kondens. Materie*, 1, 1963, p. 1-12.
[2] R. P. AUTY et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1313.
[3] N. F. MOTT et R. W. GURNEY, *Electronic Processes in ionic crystals*, 1940, p. 67.
[4] D. J. PAGE, A. A. KAYALI et G. T. WRIGHT, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1962, p. 1133.
[5] L. K. H. VAN BEEK, *Physica*, 29, 1963, p. 215.

(*Laboratoire de Physique générale et D. G. R. S. T., Institut Fourier, Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption dipolaire Debye de divers composés organiques congelés contenant des alcools « comme impuretés ».* Note (*) de Mme **Madeleine Jaffrain** et Mlle **Annie Baret**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude préliminaire, à 100 kHz, de 100 à 250°K, de l'absorption dipolaire Debye de composés *polaires* (acétate d'éthyle, acétone, acétophénone) *ou non polaire* (tétrachlorure de carbone), *additionnés de quantités croissantes de divers alcools* (éthanol, chlorydrine du glycol, triméthylcarbinol), en relation possible avec le problème des défauts de réseau, et la semi-conductivité des composés organiques.

Au cours d'études en basse fréquence de l'absorption dipolaire Debye (A. D. D.) et des changements de phase de liquides organiques congelés, purs [(1), (2)] ou mélangés à d'autres corps organiques (3), nous avions décelé le rôle de traces d'alcool dans le composé principal. Nous avons rapproché ce fait de l'existence possible de défauts dans les composés organiques. Nous nous sommes proposés d'étudier, à 100 kHz, en fonction de la température, l'effet d'impuretés sur l'intensité ε''_{max} (T) et sur la position (T_m) du maximum des bandes d'A. D. D. de composés organiques congelés soigneusement purifiés (bande tournante de Cadiot).

Nous avons ajouté à des composés polaires (acétate d'éthyle, acétone, acétophénone) ou non polaire (tétrachlorure de carbone), des quantités croissantes d'alcool [CH_3CH_2OH; CH_2ClCH_2OH; $(CH_3)_3COH$]; les figures 1A et 1B résument nos résultats pour la seule concentration de 1 % en alcool.

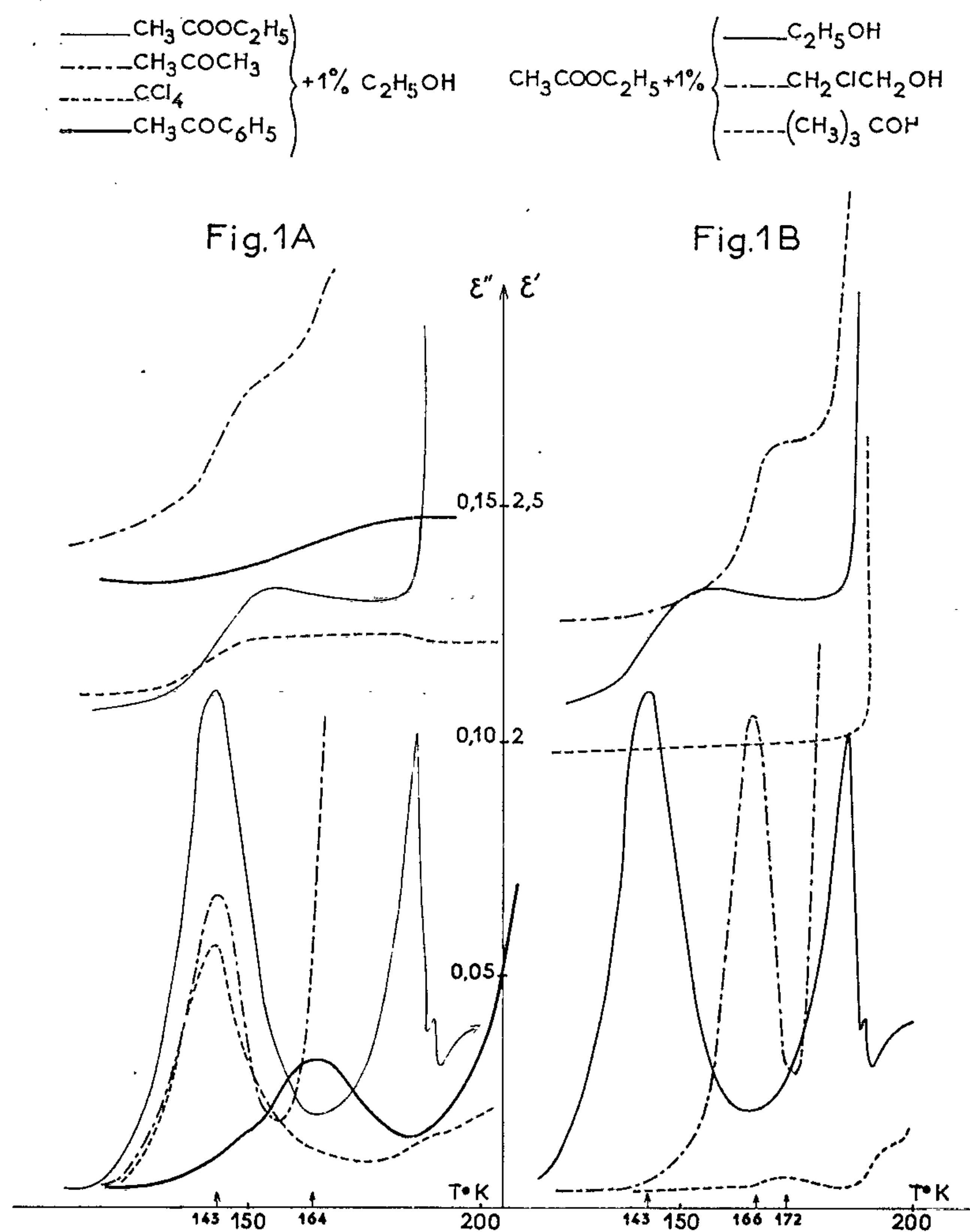
I. Composés polaires : 1 % *d'alcool + acétate d'éthyle, ou acétone, ou acétophénone.* — Ces composés (*fig.* 1 B) présentent une absorption particulièrement intense lorsqu'ils sont additionnés par des alcools présentant un hydrogène mobile (C_2H_5OH; CH_2ClCH_2OH); avec $(CH_3)_3OH$, l'encombrement stérique de l'impureté se traduit par une très faible bande.

On remarquera que, pour un composé donné, la position de la bande varie beaucoup avec l'alcool introduit (*fig.* 1 B), en relation avec les variations de U et A que nous étudions actuellement (7). C'est ainsi que U passerait de 0,55 à 0,98 eV environ, dans le cas de l'acétate d'éthyle additionné d'éthanol, puis du dérivé chloré. (Nous examinerons, dans une prochaine publication, le rôle de la *concentration* en impuretés.)

Signalons que les divers composés étudiés ne présentent guère de surfusion (5) : l'acétophénone en particulier est solide à température ordinaire. On pourrait supposer que l'alcool introduit reste en surfusion; cependant, la position de la bande d'A. D. D. semble infirmer cette hypothèse : nous avons effectivement observé la surfusion de l'éthanol pour des concentra-

tions supérieures à 2 %; nous obtenions alors, comme Kamiyoshi (¹), une bande caractéristique de l'éthanol surfondu à 119°K.

2. Composé non polaire : 1 % *d'alcool + tétrachlorure de carbone.* — Notre hypothèse de départ [(¹), (²)], avait cru devoir faire jouer au groupement C = O de l'acétate d'éthyle, de l'acétone et de l'acétophénone un rôle essentiel. Or il n'en est rien, puisque la bande observée à 143°K pour les deux premiers composés se retrouve dans CCl_4 contenant C_2H_5OH (*fig.* 1 A).



C'est donc l'alcool qui joue un rôle prépondérant et non le solvant. On notera cependant (*fig.* 1 A), le cas particulier de l'acétophénone : la bande d'A.D.D. passe par un maximum à 164°K. Nous verrons d'autres divergences entre l'acétophénone et les autres composés étudiés (⁶).

La plupart des résultats reportés se rapportent à des mesures effectuées à une seule concentration (1 %) et à une seule fréquence (100 kHz) (⁷). Dans de prochaines publications, nous examinerons le rôle de la concentration en défauts chimiques et l'énergie d'activation correspondante.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Mme M. FREYMANN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2061.

(2) Mme M. JAFFRAIN et M. C. MARIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2958.

(3) Mme M. JAFFRAIN et M. J. CHARLES, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3343.

(4) T. KAMIYOSHI et T. FUJIMURA, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 311.

(5) J. TIMMERMANS, *Constantes physiques des composés organiques cristallisés*, Masson, Paris, 1953.

(6) Il conviendra d'ailleurs de reprendre ces mesures à plusieurs fréquences pour déterminer l'énergie d'activation U et la constante A de la formule $\nu = A_{\exp}(-U/kT)$.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observation et caractérisation de quatre nouvelles bandes du système* ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_i$) *de* HCl^+. Note (*) de MM. **Louis Marsigny** et **Pascal Deschamps**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension alternative à travers CH_2Cl_2 a permis de caractériser les bandes (4, 0) et (5, 0) du système ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_i$) de HCl^+, situées respectivement à 2 988,5 et 2 882 Å, pour $i = 1/2$; 2 932 et 2 830 Å pour $i = 3/2$. Une étude semblable réalisée avec C_2H_5I, dans les mêmes conditions expérimentales, ne permet d'observer que les seules émissions de CH ($^2\Delta - {}^2\Pi$) et ($^2\Sigma - {}^2\Pi$), de l'hydrogène et d'un fond continu dû à la molécule I_2, sur lequel se surimposent des bandes floues attribuées au même émetteur.

Introduction. — Une étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension (6 000 V; 1,5 kVA) à travers CH_2Cl_2 et C_2H_5I a été effectuée selon une technique expérimentale précédemment décrite [(1), (2)].

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrographe « Hilger Medium Quartz » sur plaques O *a* F. Les produits utilisés sont des produits commerciaux courants, employés sans purification préalable. Leur vapeur a été soumise à la décharge électrique haute tension, sous une pression de 1 mm de mercure, en régime dynamique rapide, le groupe de pompage utilisé (450 l/mn) étant protégé par un piège plongé dans l'azote liquide.

Résultats. — A. *Décharge à travers* C_2H_5I. — Le spectre de la décharge à travers C_2H_5I présente un fond continu important, avec de nombreux maximums situés en particulier entre 2 300 et 2 900 Å; 3 100 et 3 140 Å, 3 180 et 3 280 Å, 3 350 et 3 450 Å et enfin, entre 3 800 et 4 800 Å.

Sur ce continuum, il est toutefois possible d'observer la présence d'un certain nombre d'émissions :

1° pour des valeurs $\lambda > 4\,500$ Å, de raies individuelles dues sans doute à l'hydrogène;

2° les bandes (0, 0) de CH ($^2\Delta - {}^2\Pi$) et ($^2\Sigma - {}^2\Pi$) situées respectivement à 4 315 et 3 872 Å;

3° sur les maximums compris entre 3 100 et 3 140 Å, d'une part, 3 180 et 3 280 Å, d'autre part, se surimposent des bandes floues, ne montrant pas de dégradé bien net, présentant entre elles un intervalle constant de 22-23 Å (*fig.* 1 *a*).

De telles émissions ont été signalées précédemment par Elliott et attribuées à la molécule I_2 (3).

B. *Décharge à travers* CH_2Cl_2. — Pour des valeurs de λ inférieures à 2 700 Å et comprises entre 3 800 et 4 400 Å, le spectre de la décharge à travers CH_2Cl_2 présente un fond continu, beaucoup moins important que celui observé dans le cas de C_2H_5I et CH_2Br_2 (1). En outre, il montre la présence :

1° des raies individuelles que nous avons attribuées précédemment à l'hydrogène, pour des valeurs de λ supérieures à 4 500 Å;

2° d'une émission intense de CCl ($^2\Sigma - {}^2\Pi$) située entre 2 780 et 2 795 Å. Les autres séquences de cette transition, qui sont présentes dans le spectre de la réaction de CH_2Cl_2 avec des atomes libres d'azote, ou d'oxygène, ne sont pas observées (2);

3° de la bande (o, o) de CH ($^2\Delta - {}^2\Pi$), située à 4 315 Å. Il est à noter que l'émission de CH ($^2\Sigma - {}^2\Pi$) n'est pas observée;

4° de toutes les bandes connues du système ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_i$) de HCl^+, (o, 1), (o, o), (1, o), (2, o) et (3, o), signalées précédemment par Norling et Kulp [(5), (6)]. Ces émissions ont une structure rotationnelle très nette et sont dégradées vers le rouge (*fig.* 1 *b*).

Spectre de la décharge H. T. à travers : *a*, iodure d'éthyle; *b*, chlorure de méthylène.

Faisant suite à ces émissions déjà connues, nous avons observé quatre nouvelles bandes, dégradées aussi vers le rouge, dont les têtes apparentes sont situées à 2 988,5, 2 932, 2 882 et 2 830 Å. Leur structure étant semblable à celle des bandes mentionnées ci-dessous, nous les avons attribuées à la transition ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_i$) de HCl^+.

Les nombres d'ondes de ces émissions sont voisins des valeurs théoriques prévues par Kulp pour les bandes (4, o) et (5, o) des transitions ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$) et ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$) de cet émetteur.

Utilisant les données vibrationnelles déduites des constantes fournies par Herzberg et Norling [(5), (7)] :

$$\omega'_0 = 1\,566,2\ \text{cm}^{-1},$$
$$\omega'_0 x'_0 = 39,6 \quad »$$
$$\omega''_0 = 2\,621,9 \quad »$$
$$\omega''_0 x''_0 = 53,5 \quad »$$

et appliquant la formule,

$$\nu_{v'v''} = \nu_{00} + \omega'_0 v' - \omega'_0 x'_0 v'^2 - (\omega''_0 v'' - \omega''_0 x''_0 v''^2),$$

avec

$$\nu_{00} = 27\,835\ \text{cm}^{-1} \text{ pour la transition } \left({}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}\right)$$
$$\nu_{00} = 28\,504 \quad » \quad » \quad » \quad \left({}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}\right)$$

nous obtenons des valeurs de $\nu_{v'v''}$ voisines des valeurs expérimentales (tableau ci-dessous)

Transition.	$v'v''$.	λ_{cal} (Å).	λ_{mes} (Å).	ν_{cal} (cm^{-1}).	ν_{mes} (cm^{-1}).
$^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	4,0	2 987,3	2 988,5	33 466	33 450
	5,0	2 883,2	2 882	34 676	34 688
$^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	4,0	2 929,5	2 932	34 135	34 115
	5,0	2 828,5	2 830	35 345	35 327

Conclusion. — Étant donné qu'il est possible d'incorporer les quatre nouvelles bandes observées dans le tableau schématique de Deslandres, relatif au système ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_i$) de HCl^+, il devient logique de les attribuer aux bandes (4, 0) et (5, 0) des transitions ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{1/2}$) et ($^2\Sigma^+ - {}^2\Pi_{3/2}$) de cet émetteur. Nous pensons le confirmer en effectuant une étude semblable portant sur les dérivés chlorés d'un hydrocarbure deutérié, et aussi, par l'analyse de leur structure fine, actuellement en cours, pour laquelle nous utilisons un spectrographe plus dispersif que le « Hilger Medium Quartz ».

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) G. Pannetier, L. Marsigny, A. G. Gaydon et M. Brémond, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 568.

(2) L. Marsigny, *Thèse*, Paris, 1963.

(3) R. W. Pearse et A. G. Gaydon, *Identification of Molécular Spectra*, Chapman and Hall Ltd, 2 nd éd. 1950.

(4) G. Pannetier, L. Marsigny et I. Rebejkow, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4183.

(5) F. Norling, *Z. Phys.*, 104, 1937, p. 177 et 658.

(6) M. Kulp, *Z. Phys.*, 67, 1931, p. 7.

(7) G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Co, New-York, 2 nd éd., 6 th print., 1959.

(Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay, Faculté des Sciences de Paris.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la cinétique de l'oxydation anodique de l'anhydride sulfureux sur une électrode de platine poli.* Note (*) de M. **Joselin Gonzalez**, Mme **Carmen Capel-Boute** et M. **Claude Decroly**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de l'électrolyse de solutions acides de sulfate de cuivre avec anodes insolubles, la présence d'anhydride sulfureux dissous dans l'électrolyte peut abaisser considérablement la polarisation de certaines anodes (graphite, acier inoxydable, platine poli), tandis que sur d'autres (plomb) aucun abaissement de tension n'est observé [1]. Ces faits, et l'intérêt pratique de cette réaction de dépolarisation dans l'électrolyse d'extraction du cuivre, justifiaient l'étude des caractéristiques cinétiques de la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux sur le platine poli, par diverses techniques de relevé des courbes de polarisation.

Le dispositif expérimental, décrit ailleurs [[1], [2]], comporte un potentiostat électronique approprié [3] et un électrolyseur étanche, muni d'une anode de platine poli ($S = 5\ cm^2$) et d'une cathode de cuivre électrolytique ($S = 20,4\ cm^2$). L'électrolyte était une solution acide de sulfate de cuivre (Cu^{++} : 50 g/l; H_2SO_4 : 20 g/l) de pH 1,06, dans lequel étaient dissoutes des quantités connues d'anhydride sulfureux commercial. L'électrolyseur était complètement immergé dans un thermostat à $25 \pm 0,1$°C. La tension anodique était mesurée par l'intermédiaire d'un siphon de Haber-Luggin, par rapport à une électrode au sulfate mercureux saturé maintenue à l'ambiance.

Les *courbes intensitocinétiques* montrent une densité de courant limite dépendant de la concentration en anhydride sulfureux et de l'agitation.

Les *courbes intensitostatiques* obtenues en absence d'agitation présentent une zone de transition, d'autant plus courte que l'intensité de courant appliquée est plus élevée et la concentration en dépolarisant plus faible (*fig.* 1). Des « temps de transition » τ, fonction de la concentration en anhydride sulfureux, sont observés également lorsque le gaz est dissous dans l'eau distillée, c'est-à-dire en absence de tout électrolyte support.

Il apparaît ainsi que les caractéristiques de l'apport de la particule réagissante à l'électrode, sont celles d'un régime transitoire de diffusion d'une particule neutre.

Cependant, la fonction $i\sqrt{\tau}$, portée en fonction de la densité de courant i, est représentée, pour diverses concentrations en anhydride sulfureux, par des droites parallèles de pentes *négatives* (*fig.* 2).

Les critères d'analyse de cette fonction, résumés par Gierst [[4], [5], [6]], conduisent à attribuer la fin de la transition à une inhibition de l'électrode par l'oxygène chemisorbé [7].

Cette conclusion a été renforcée par l'observation sur les *courbes potentiocinétiques « aller » et « retour »* d'un *maximum de courant*, fonction de la vitesse de polarisation et de la concentration en anhydride sulfureux, le maximum

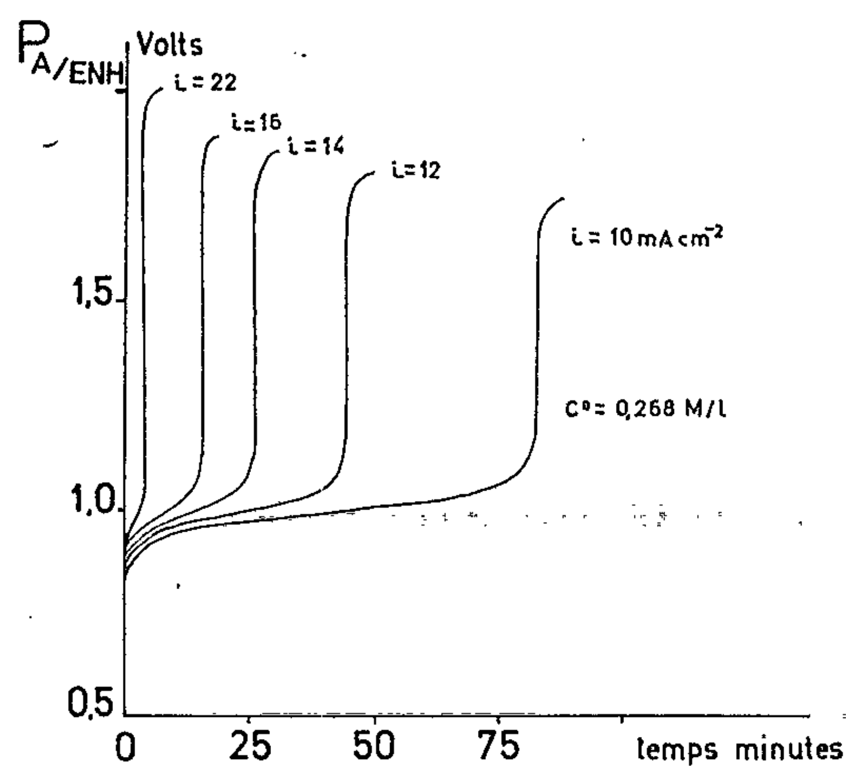


Fig. 1. — Courbes intensitostatiques pour une concentration de 0,268 M/l de SO_2 et pour différentes densités de courant *i*.
[P_A/ENH : tension anodique rapportée à l'électrode normale à hydrogène.]

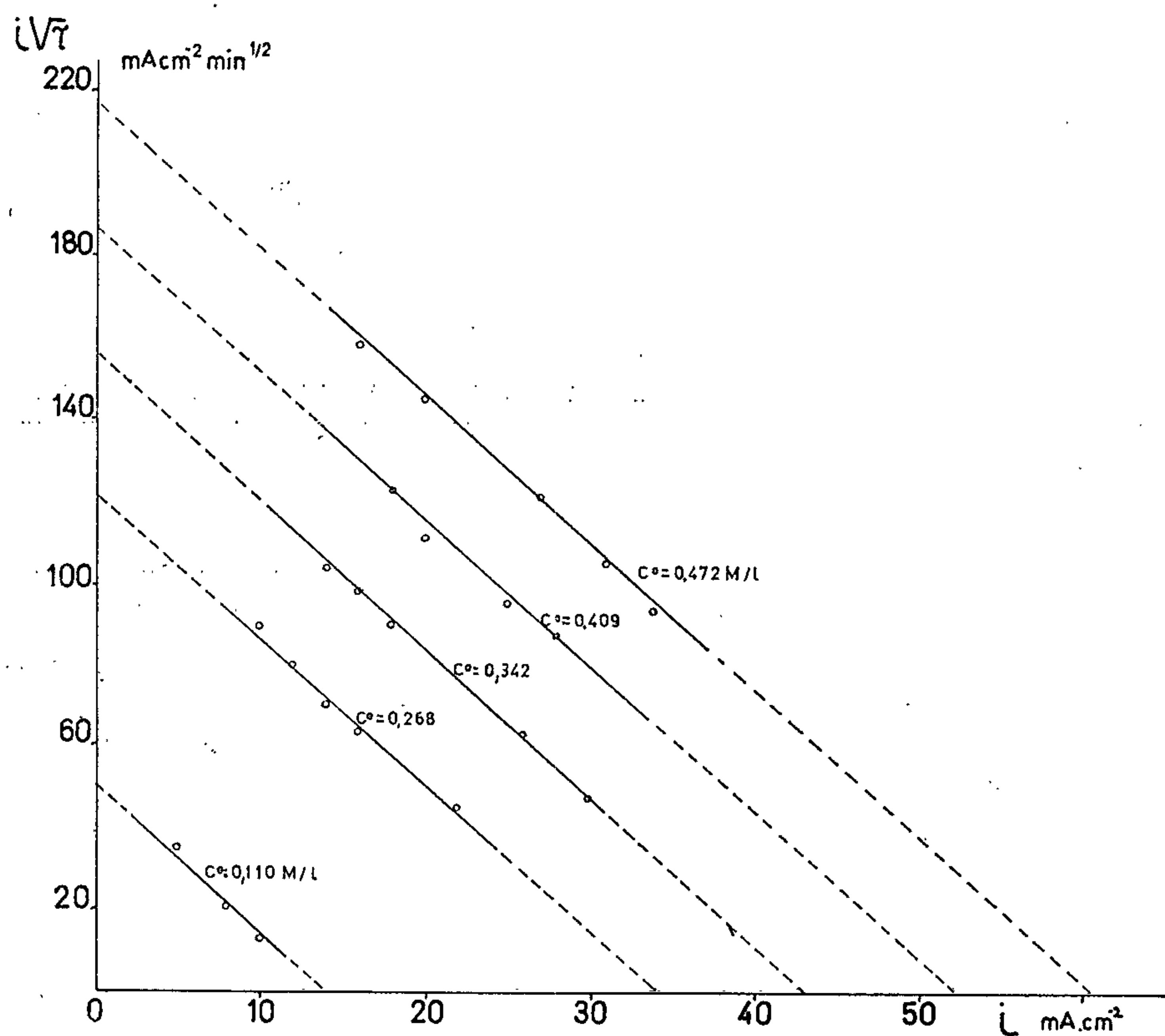


Fig. 2. — Fonction $i\sqrt{\tau} = f(i)$ pour différentes concentrations en anhydride sulfureux.

au retour se produisant pour une polarisation légèrement plus basse qu'à l'aller (*fig.* 3). L'apport diffusif seul ne justifie donc pas le ralentissement de la réaction anodique. Le processus réactionnel est lié à l'état de la surface.

D'autre part, l'*influence de la température* sur les courbes intensito-cinétiques et potentiocinétiques (tracées successivement à 25, 35 et 50°C) montre une augmentation des polarisations correspondant à une même densité de courant, ou au maximum de celui-ci pour la réaction étudiée.

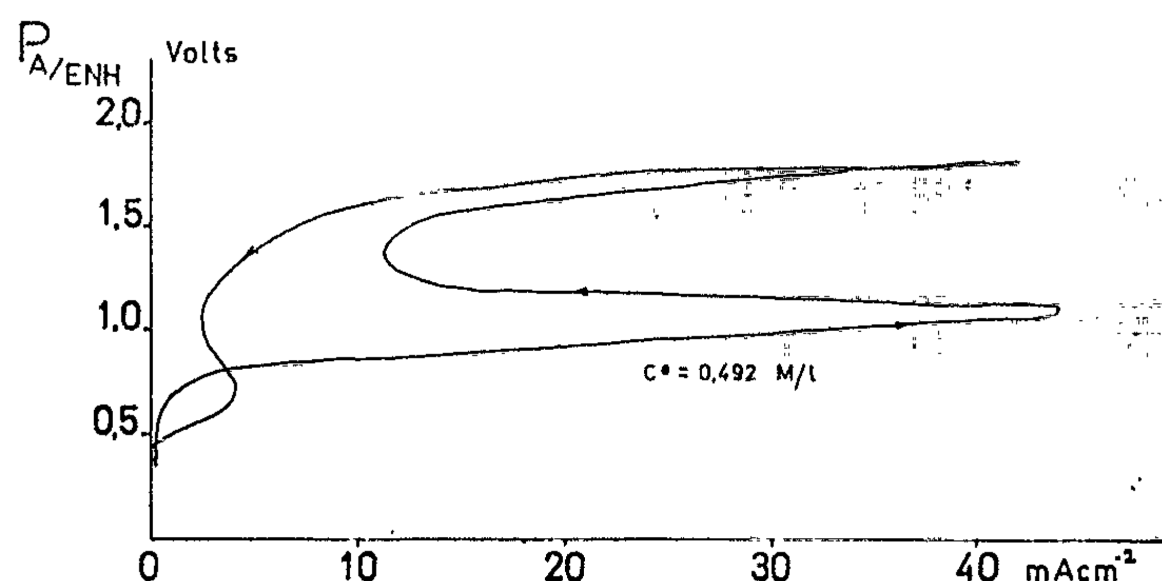


Fig. 3. — Exemple de courbe potentiocinétique pour une concentration 0,492 M/l de SO_2 (vitesse de polarisation : 40 mV/mn).

Cet accroissement de la surtension avec la température peut s'expliquer aussi par des étapes d'adsorption, celle-ci diminuant lorsque la température augmente. Le blocage de la réaction anodique étudiée serait alors dû au fait que l'adsorption de la particule réagissante n'est plus possible lorsque l'oxygène chemisorbé occupe toute la surface de l'électrode.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) J. GONZALEZ, *Thèse*, Bruxelles, 1963.
(2) J. GONZALEZ, C. CAPEL-BOUTE et C. DECROLY, à paraître dans *Electrochimica Acta*.
(3) M. PEPERSACK, *Travail de fin d'Études*, Faculté des Sciences appliquées, Université Libre de Bruxelles, mai 1962.
(4) L. GIERST, *Thèse*, Bruxelles, 1952.
(5) L. GIERST, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 730.
(6) L. GIERST, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, 3e volume, Spolète, 1957.
(7) H. LAITINEN et C. ENKE, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 773.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Métallurgie,
Faculté des Sciences appliquées,
Université Libre de Bruxelles.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude potentiocinétique de la dissolution anodique du cuivre dans l'acide chlorhydrique.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Petit** et M. **Christian Faux**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des courbes de polarisation des électrodes permet, d'une part de déceler les changements de mécanisme dans le transfert des charges, d'autre part de séparer les différents courants qui participent à la réaction globale et de déterminer ainsi les réactions simultanées qui ont lieu aux électrodes.

Grâce à un potentiostat électronique, nous imposons à l'électrode de cuivre une tension qui varie linéairement à la vitesse de 1 V/h, et nous enregistrons la courbe de polarisation $I = f(V/E. C. S.)$.

L'électrode est en cuivre spectrographiquement pur : $Ag = 3.10^{-6}$, $Fe = 10^{-6}$, Pb, Mg et $Si < 10^{-6}$, sa tension est déterminée par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée en KCl, la contre-électrode est en toile de platine, les solutions dont les concentrations varient de N à 10 N, sont préparées à partir d'acide chlorhydrique pur, $d = 1,19$ et d'eau distillée.

Pour les solutions de concentrations inférieures à 6 N, la branche anodique de la courbe de polarisation se décompose en deux portions croissantes, limitées par deux paliers d'intensité [1]. Les pentes des droites de Tafel : RT/nF correspondant à ces deux portions croissantes étant sensiblement dans le rapport 1 à 2 (*fig.*), il semble qu'il existe un changement de mécanisme du transfert de charges à l'électrode; on aurait ainsi les deux étapes successives :

de la tension d'équilibre à 100 mV :



$$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e;$$

au-dessus de 150 mV :



$$Cu \rightarrow Cu^{+} + e;$$

le cuivre monovalent est immédiatement complexé par les ions Cl^- de la solution.

Nous avons rassemblé dans le tableau I, les valeurs caractéristiques des courbes étudiées. L'intensité correspondant au premier palier croît plus vite, en fonction de la concentration, que l'intensité correspondant au deuxième palier, et à partir de la concentration 6N, les deux paliers ne sont plus discernables.

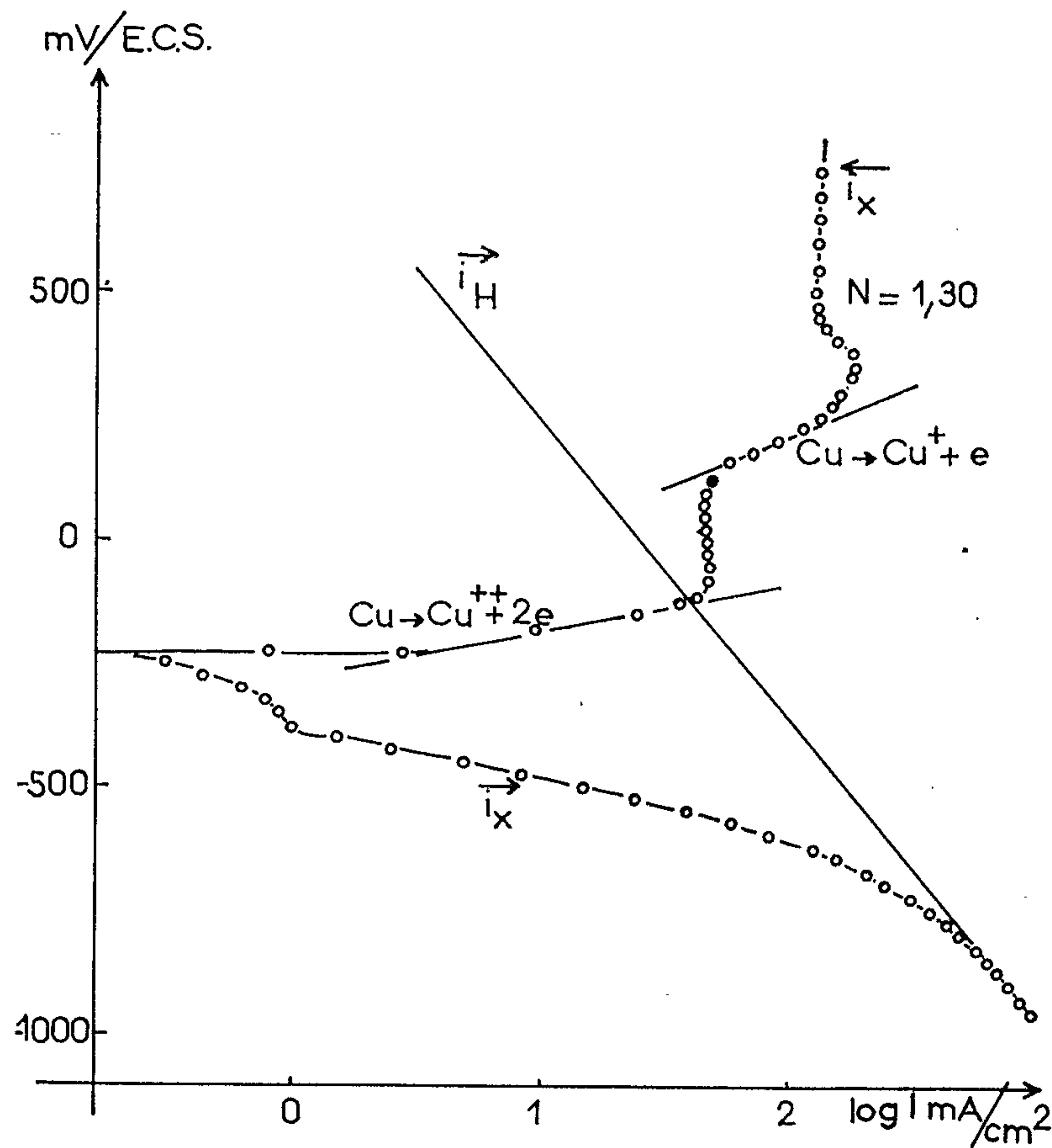
Nous avons complété cette étude par des mesures de la valence initiale moyenne N de dissolution du cuivre, entre la tension d'équilibre et la tension où commence le dégagement gazeux. Pour chaque dissolution, à une tension anodique imposée, la quantité d'électricité est mesurée au

moyen d'un intégrateur électronique, et la quantité de métal dissous par pesée avec une microbalance.

TABLEAU I.

Concentration de la solution.	Tension d'équilibre (mV/E. C. S.).	$\log \frac{I}{s}$ (1er palier).	Tension du changement de mécanisme.	$\log \frac{I}{s}$ (2e palier).	Valence initiale moyenne.
N..........	—160	0,94	+150	1,58	1,5
1,5 N..........	—180	1	+100	1,66	1,48
2 N..........	—190	1,32	+100	1,76	1,43
3 N..........	—220	1,68	+125	2,14	1,30
4 N..........	—320	1,85	+150	2,16	1,27
6 N..........	—330	2,40	-	2,50	1,10
8 N..........	—400	-	-	2,60	1,03
10 N..........	—430	-	-	2,70	1,03

Sur le deuxième palier, la valence initiale moyenne de dissolution N reste constante, sa valeur varie de 1,5 pour la concentration N à 1 pour la concentration 10 N.



Courbe de polarisation anodique et cathodique du cuivre dans HCl 3 N, $t = 25°$.
$V_{(mV/E.C.S.)} = f(\log I_{(mA/cm^2)})$.

Par contre, pour les tensions inférieures à 500 mV, les valences mesurées décroissent avec la tension anodique. En effet, la quantité d'électricité mesurée correspond à l'intégration du courant anodique $\overleftarrow{i_x}$ global, dans ce domaine de tensions, le courant de dissolution du métal $\left(\overleftarrow{i_m} - \overrightarrow{i_m}\right)$ est différent du courant anodique mesuré, par suite du courant cathodique inverse, nous avons la relation [2] :

$$\left(\overleftarrow{i_m} - \overrightarrow{i_m}\right) = \overleftarrow{i_x} + \overrightarrow{i_H} < \overleftarrow{i_x}.$$

Pour chaque tension, nous pouvons, en tenant compte du courant cathodique $\overrightarrow{i_H}$, calculer la valence apparente de dissolution [3] :

$$N_{app} = N \frac{\overleftarrow{i_x}}{\overleftarrow{i_m} - \overrightarrow{i_m}} = N \frac{\overleftarrow{i_x}}{\overleftarrow{i_x} + \overrightarrow{i_H}}.$$

Nous remarquons que, pour des tensions inférieures à la tension qui correspondrait à un changement de mécanisme, nous devons calculer la valence apparente à partir de la valence initiale égale à 2.

TABLEAU II.

HCl 3 N, $t = 25°$, N = 1,30.

V_a (mV/E. C. S.).	$\overleftarrow{i_x}$.	$\overrightarrow{i_H}$.	N_{app} calc.	N_{app} mes.
500	138,1	3,17	1,28	1,28
450	138,1	4,46	1,26	1,25
400	159	5,50	1,25	1,23
350	187	6,61	1,24	1,22
300	166	7,95	1,21	1,20
250	138,1	9,55	1,16	1,15
200	95,5	11,5	1,15	1,12
150	57,6	14,2	1,02	1,07
Changement de mécanisme, N = 2.				
100	45,8	16,6	0,98	1
50	45,8	20,9	0,95	0,97
0	47,8	25,2	0,88	0,88
− 50	50,2	31,7	0,82	0,80
−100	45,8	36,4	0,76	0,74

Dans le cas des solutions de concentrations inférieures à 6N, nous avons pu mettre en évidence, d'une part par l'étude des courbes de polarisation, d'autre part par les mesures des valences apparentes de dissolution, un changement du mécanisme du transfert de charges entre 100 et 150 mV.

Dans le cas des solutions de concentrations supérieures à 6N, l'étude aux faibles tensions des valences apparentes laisse préjuger également un changement de mécanisme du transfert de charges, mais l'analyse des courbes de polarisation ne permet pas de déterminer avec précision la valeur de la tension à laquelle se produirait ce phénomène.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) J. H. BARTLETT et R. S. COOPER, *J. Electroch. Soc.*, 105, 1958, p. 109.

(2) M. STERN, *J. Electroch. Soc.*, 104, 1957, p. 56 et 645.

(3) M. C. PETIT et R. SCHMITT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2569.

(Laboratoire de Physique S. P. C. N. et Électrotechnique, Faculté des Sciences de Bordeaux, Bordeaux-Talence, Gironde.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Remarques sur le rôle de quelques composés organiques dans l'électrocristallisation du nickel.* Note (*) de MM. **Constantin Georgoulis**, **Michel Froment** et **Israël Epelboin**, présentée par M. Georges Champetier.

Influence de la structure et de la concentration de certains adjuvants organiques (alcools non saturés, alcools saturés et sulfonates aromatiques) sur le nivellement microscopique d'un dépôt de nickel obtenu par électrolyse d'une solution de Watts. Étude analogue du décalage des courbes courant-tension cathodique.

Les méthodes actuelles de tracé potentiostatique des courbes courant-tension et l'utilisation de dispositifs interférométriques pour l'évaluation du nivellement microscopique des dépôts électrolytiques ([1]) permettent l'étude systématique de l'influence des adjuvants organiques sur le processus de l'électrocristallisation du nickel.

Sur les tracés potentiostatiques des caractéristiques courant-tension nous suivons l'action de l'adjuvant organique par le décalage ΔU_c vers des valeurs plus négatives de la tension cathodique pour la même densité de courant (3 A/dm²). Après la formation du dépôt à 3A/dm², le nivellement microscopique est évalué par la mesure de l'amplitude maximale e_m, du microrelief exprimée en angströms. L'erreur relative sur cette grandeur est inférieure à 10 %.

Quelques résultats concernant le butyne-2 diol-1.4 ont fait l'objet d'une Note précédente ([2]). Néanmoins, il nous est apparu souhaitable d'entreprendre une étude analogue avec plusieurs familles de composés organiques, en fonction de leur structure et de leur concentration dans la solution électrolytique, dans le but de dégager des éléments d'information sur leur mécanisme d'action.

Le présent travail se limite à l'étude d'un certain nombre de composés hydroxylés et de quelques molécules possédant l'enchaînement

$$\begin{array}{cc} | & | \\ -C= & C-SO_2- \end{array}$$

. La pureté de tous les produits utilisés a été rigoureusement contrôlée. Les mesures ont été effectuées avec une solution de Watts ([2]) de pH 4,5, à la température de 50°C et avec agitation. Dans le tableau ci-après nous avons consigné des valeurs caractéristiques relevées sur les courbes $\Delta U_c = f$ (concentration) et $e_m = F$ (concentration) ([3]).

Les grandeurs C_1 et C'_1 représentent des concentrations correspondant à un « début d'action » qui est défini pour ΔU_c par la concentration minimale C_1 à partir de laquelle on obtient une variation supérieure à l'erreur expérimentale et pour e_m par la concentration minimale C'_1 à partir de laquelle la mesure est possible ($e_m < 2\,000$ Å). Les grandeurs C_2 et C'_2 représentent des concentrations correspondant au maximum de ΔU_c et au minimum de e_m relevées sur les courbes expérimentales.

Adjuvant organique.	$C_1.10^3$ (mol.g.l^{-1}).	ΔU_e max. (mV).	$C_2.10^3$ (mol.g.l^{-1}).	$C'_1.10^3$ (mol.g.l^{-1}).	e_m min. (Å).	$C'_2.10^3$ (mol.g.l^{-1}).
Alcool propargylique	0,50	380	70	0,54	280	1,25
Butyne-2 ol-1	1,20	270	35	0,53	410	2,9
Butyne-2 diol-1.4	1,10	140	100	0,50	350	4
Diméthyléthynylcarbinol	0,51	430	50	0,20	360	0,8
Butyne-1 ol-3	0,45	420	50	0,25	360	1,5
Alcool phénylpropiolique	0,40	40	1	0,04	400	1,6
Phényléthynylcarbinol	0,07	250	0,60	0,075	550	0,4
Diphénéthynylcarbinol	0,02	60	0,1	0,006	820	0,055
Alcool allylique	3	280	65	10	680	16
Butène-2 ol-1 (trans)	7	100	70	45	650	94
Butène-2 ol-1 (cis)	0,8	50	5	30	550	50
Butène-2 diol-1.4 (cis)	1,4	115	60	1,5	620	20
Méthylvinylcarbinol	12	160	50	9	2 000	11
Diméthylvinylcarbinol	1,2	280	50	9	830	30
Alcool cinnamique (trans)	1,1	50	3	1,2	950	1,8
Propanol	–	10	1	–	>2 900	–
Phénylpropanol	3,6	40	10	21	1 330	46
n-butanol	–	20	1	–	>2 900	–
Butanediol-1.4	–	–	–	–	>2 900	–
Isobutanol	–	20	5	–	>2 900	–
Alcool tertioamylique	–	–	–	–	>2 900	–
Benzène sulfonate de sodium	2	30	10	2,5	1 200	8
Benzène *m*-disulfonate de sodium	1	20	1	2	1 300	5
Toluène *p*-sulfonate de sodium	2	34	20	20	1 300	50
Naphtalène sulfonate-1 de sodium	1	40	2	3	1 300	8
Naphtalène sulfonate-2 de sodium	1	24	20	<1	1 250	<1
Naphtalène disulfonate-1.5 de sodium	1	20	1	0,3	1 380	1,5
Naphtalène disulfonate-2.7 de sodium	(1)	20	1	<0,1	1 600	0,15
Naphtalène trisulfonate-1.3.6 de sodium	1,5	20	1,5	0,4	1 200	1,3
Saccharine	0,1	70	1	<0,1	1 660	0,25

Il est à remarquer que s'il s'agit d'attribuer à ΔU_e et e_m une signification intrinsèque en relation directe avec une particularité structurale de la molécule organique, C_1 et C'_1 sont préférables à C_2 et C'_2. En effet, ces deux dernières grandeurs dépendent non seulement de la structure mais aussi de la solubilité du composé organique dans la solution de Watts. De plus, nous avons observé que pour des concentrations croissantes en adjuvant organique les dépôts ont tendance à se former sur une partie seulement de la cathode; dans ces conditions, la densité de courant est supérieure à 3 A/dm^2 et la valeur de ΔU_e observée est fausse par excès. Quant à l'évaluation de e_m, elle devient très aléatoire.

On peut remédier à cela en utilisant une solution de Watts additionnée d'un mouillant (lauryl-sulfate) et des corps contenant l'enchaînement $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-SO_2-$ (sulfonates, saccharine). Ce mélange assure un dépôt homo-

gène sur toute la surface de la cathode et nous avons trouvé que les contributions individuelles de tous ces corps aux grandeurs ΔU_c et e_m sont mesurables, petites et additives. Il est donc possible de définir un nouvel état de référence pour la mesure des variations de ΔU_c et de e_m en fonction de la concentration de l'adjuvant organique et déterminer ainsi C_2 et C'_2.

L'examen du tableau permet de formuler les remarques suivantes. La non-saturation des adjuvants hydroxylés, qu'elle soit acétylénique, éthylénique ou benzénique, conduit à de fortes valeurs de ΔU_c et à de faibles valeurs de e_m. La classe de l'alcool ne paraît pas avoir une grande importance, la fonction alcool assurant tout au plus une bonne solubilité.

La multiplication des triples liaisons dans la molécule ou même l'adjonction de noyaux benzéniques, abaisse considérablement le seuil du début d'action.

L'activité supérieure des composés acétyléniques vrais par rapport aux acétyléniques disubstitués et, en série éthylénique, des dérivés cis par rapport aux dérivés trans, indique que l'accessibilité du siège de la non-saturation est un facteur important.

En ce qui concerne les sulfonates alcalins, leur influence sur ΔU_c est en général faible. Cela est, peut-être, moins imputable à leur structure qu'à leur caractère salin qui, augmentant la conductibilité électrique du milieu, estompe les variations de ΔU_c. Par contre, ils conduisent à des valeurs de e_m qui, sans être comparables à celles obtenues avec les alcools acétyléniques, sont assez faibles. Dans ce groupe de composés les naphtalènes polysulfonates sont relativement les plus actifs. Mais il apparaît comme très probable que le rôle essentiel des sulfonates affecte d'autres paramètres que ΔU_c et e_m. En effet, des études en cours, en particulier par microscopie électronique nous ont montré qu'en présence de sulfonates la microgranulation du dépôt est totalement différente de celle obtenue avec les alcools non saturés.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) M. FROMENT et R. WIART, 13e *Réunion du C. I. T. C. E.*, Rome, 1962.

(2) I. EPELBOIN, M. FROMENT et R. WIART, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4021.

(3) J. P. BERNI, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.

(*C. N. R. S., Laboratoires de Chimie organique I et de Physique, Sorbonne*
et *Laboratoire de Chimie physique, E. S. P. C. I.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude de la résistivité d'échantillons de béryllium de différentes puretés en fonction de la température et détermination de la température de Debye de ce métal.* Note (*) de MM. **Robert Reich**, **Vu Quang Kinh** et **Jacques Bonmarin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs, après avoir déterminé les meilleures conditions de recuit pour des échantillons de béryllium de différentes puretés, ont suivi la variation de leur résistivité entre les températures de 2 et 500°K. Ils ont montré que la résistivité idéale change avec le degré de pureté et varie en fonction de la température selon des puissances de celle-ci, allant de 4 à 1,5 quand on passe de 55 à 500°K, dans le cas du métal le plus pur. Ils ont trouvé pour température de Debye du béryllium 1 240°K.

Notre étude a porté, d'une part sur des échantillons de béryllium provenant d'une électrolyse d'un mélange eutectique de chlorure de béryllium et de chlorure de sodium et d'autre part, sur des échantillons d'un métal obtenu par raffinage électrolytique à partir d'une anode soluble en béryllium de première électrolyse [1]. Sur le tableau I nous donnons les conditions de traitement des différentes billettes (frittées ou fondues) et sur le tableau II les teneurs en les impuretés les plus importantes, ces analyses ayant été effectuées sur les billettes avant tréfilage

TABLEAU I.

Symbole.	Préparation.	Traitement de la billette.	Rapport de tréfilage.	Température de tréfilage (°C).	Taille des grains (μ).
H 1209/SR...	Double électrolyse	Fondue par induction	70/1	1000	30 à 200
H 978/CR...	Simple électrolyse	»	200/1	1050	»
F 887/CR...	»	Frittée	70/1	1000	10 à 80
F 671/CR...	»	»	200/1	1050	»

TABLEAU II.

Les teneurs sont exprimées en parties par million.

Symbole.	Fe.	Al.	Ni.	Si.	Cr.	Mn.	BeO.
H 1209/SR.....	85	< 30	< 10	15	< 10	< 5	2 000
H 978/CR.....	1260	45	90	20	< 10	7	1 000
F 887/CR......	490	250	200	30	55	6	11 500
F 671/CR......	1120	240	140	35	110	23	9 300

TABLEAU III.

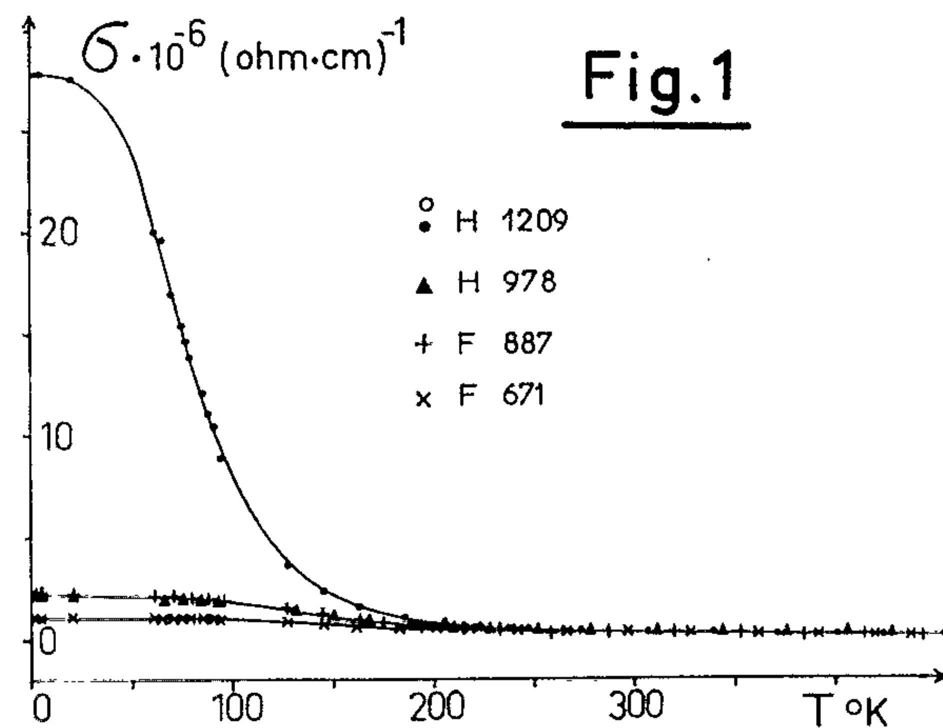
Résistivités à la température de 4,2°K exprimées en microhms-cm.

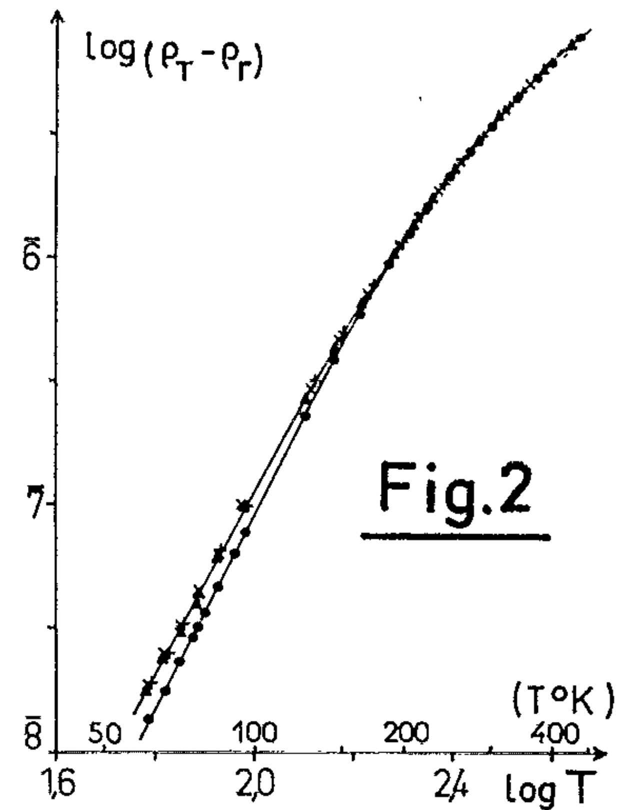
Échantillon.	Brut de filage.	Après recuit à 800°C sous un vide de 10^{-5} torr de 1 h.	de 150 h.
H 1209/SR......	0,0375	0,0332	0,0361
H 978/CR.......	0,512	0,465	0,492
F 887/CR.......	0,598	0,399	0,492
F 671/CR.......	1,050	0,938	1,008

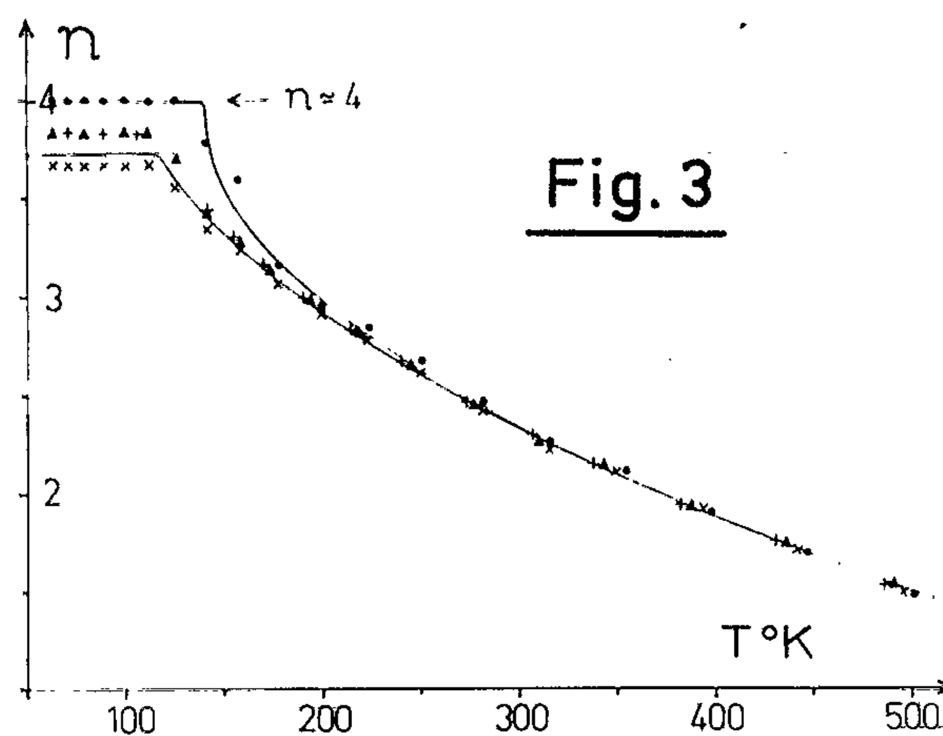
Il nous fallait tout d'abord rechercher si un recuit à température élevée (800°C) conduisait à une amélioration de la structure cristalline, phénomène devant se traduire par une diminution de la résistivité résiduelle. Le béryllium étant anisotrope électriquement, du fait de sa structure cristallographique hexagonale, une telle étude par mesure de résistivité ne pouvait évidemment avoir un sens que si les mesures portaient, soit sur des monocristaux, soit sur des échantillons polycristallins, à grains très fins, présentant une structure de fibre toujours semblable. Dans notre cas, les échantillons avaient tous une structure de fibre très voisine de la direction $[10\bar{1}0]$. Sur le tableau III, nous avons porté les valeurs des résistivités à 4,2°K de nos échantillons : bruts de filage et après un recuit, soit de 1 h, soit de 15 h à 800°C sous un vide de 10^{-5} torr, sur sole de tantale. Ces résistivités représentent bien les résistivités résiduelles, car nous avons trouvé les mêmes valeurs à une température nettement plus basse, 2°K. Nous pouvons remarquer que le recuit de 1 h diminue la valeur des résistivités des échantillons H 1209, H 978 et F 671 d'environ 10 % et celle de l'échantillon F 887 de 33 %. La prolongation du recuit jusqu'à 150 h conduit par contre pour la résistivité à une valeur intermédiaire entre la valeur du métal brut et celle obtenue après recuit de 1 h. De tels résultats peuvent s'expliquer par une compétition entre la recristallisation qui tend à diminuer la résistivité et la mise en solution solide des impuretés qui tend au contraire à l'accroître.

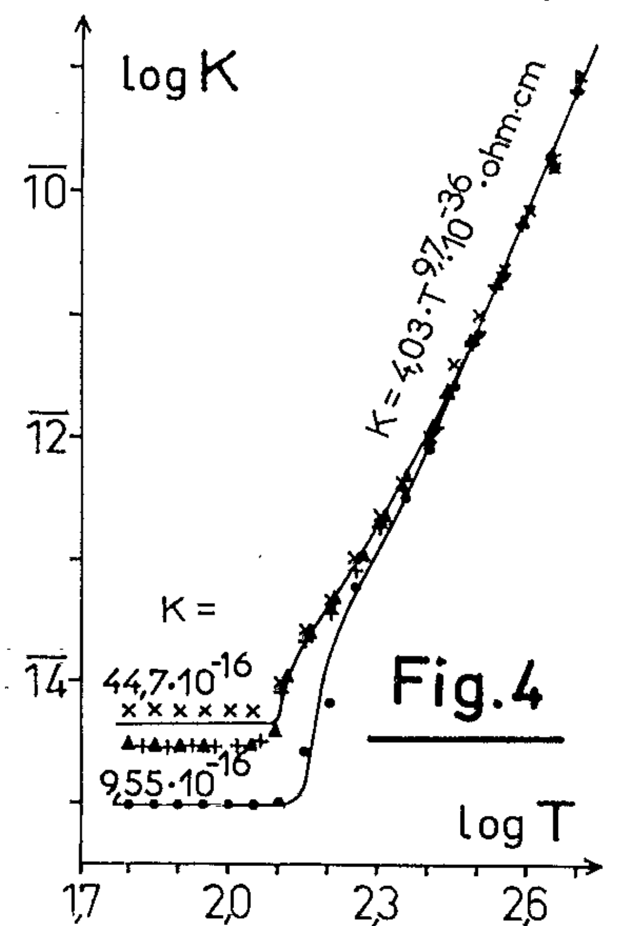
Ayant ainsi déterminé les meilleures conditions de recuit (1 h à 800°C) nous avons fait subir ce traitement à quatre échantillons prélevés sur les mêmes billettes que les précédentes. Nous avons alors mesuré leur conductibilité σ_T entre la température de 2°K et celle de 500°K. La figure 1 montre que l'échantillon le plus pur, H 1209, présente une conductibilité qui se différencie de celle des autres échantillons dès la température ambiante et que la température de l'azote liquide permet un classement assez précis en fonction du degré de pureté. La raison de ce phénomène tient à ce que dans le cas du béryllium, la contribution de l'agitation thermique à la résistivité est déjà faible aux températures de l'ordre de 0°C. Signalons aussi que l'échantillon H 1209, dont la teneur en impuretés métalliques est dix fois plus faible que celle du métal le plus impur F 671, présente une résistivité résiduelle 39 fois plus faible que celle de ce dernier. Ayant déterminé les résistivités résiduelles de nos échantillons, nous avons calculé les résistivités idéales en appliquant la règle de Matthiessen. Les variations de ces dernières en fonction de la température, entre 55 et 500°K, sont données par les courbes de la figure 2. Si on les exprime en fonction de la température par une relation du type $\rho_i = KT^n$, on voit que l'exposant n varie de 3,99 à 1,48 pour l'échantillon le plus pur (H 1209) et de 3,66 à 1,48 pour le plus impur (F 671), dans l'intervalle de température considéré. Nous avons constaté également que le coefficient K (*fig.* 4) varie en fonction de la pureté et que

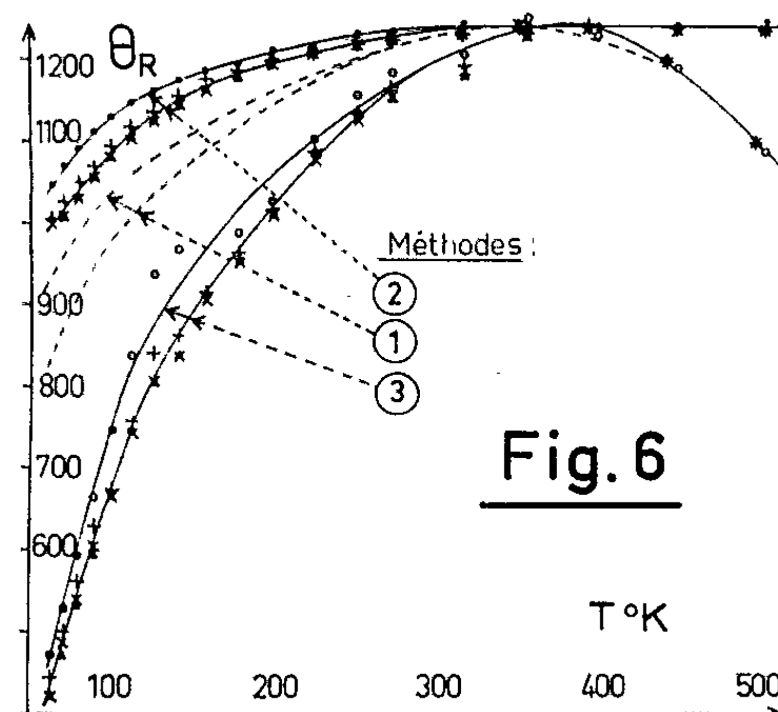
par conséquent, la règle de Matthiessen n'est donc pas plus vérifiée que dans le cas de l'étain ([2]). Nous avons également calculé les températures

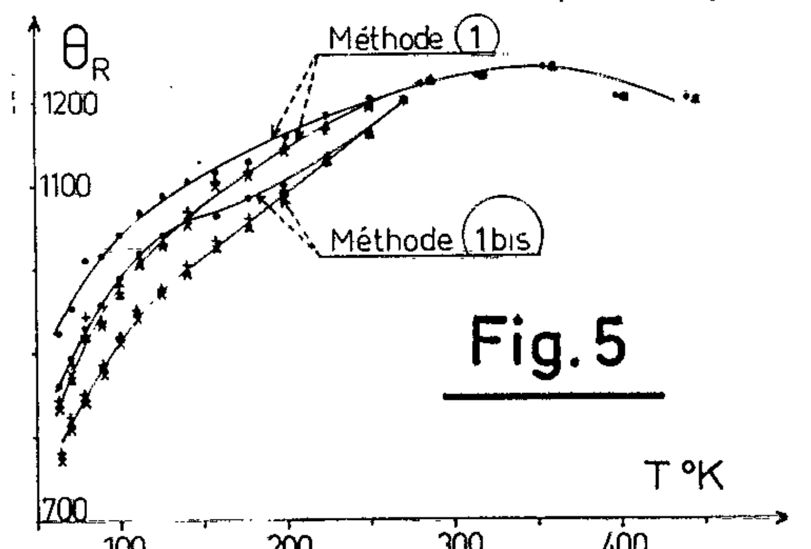












de Debye à l'aide des méthodes que nous avions déjà utilisées dans le cas de l'étain ([2]). Pour la première méthode, nous avons choisi deux températures de référence : $T_0 = 446,7°K$ et $T_0 = 273,2°K$ (respecti-

vement courbe 1 et 1 *bis* de la figure 5). Nous pouvons constater un écart de 50°K entre les deux faisceaux de courbes de $\theta_{R'}$, ce qui montre que la température de la glace fondante ne convient guère comme point de référence dans le cas du béryllium. Cette température se trouve dans un domaine où la résistivité idéale est loin de varier linéairement en fonction de la température ($n = 2,47$), alors que pour 446,7°K, n est égal à 1,69. Les deuxième et troisième méthodes conduisent aux courbes de la figure 6. Pour le calcul de la deuxième méthode, nous avons choisi comme température de référence les valeurs des températures, θ_R et T, du maximum de la courbe I de la figure 5. La seconde méthode, qui est la seule à considérer la température de Debye comme variable, et de ce fait seule correcte, conduit à une courbe présentant un palier aux températures supérieures à 300°K, palier qui correspond à une température de Debye de $\theta_R = 1240$°K. Cette valeur est en bon accord avec celle de Keesom (3), déduite de mesures de chaleurs spécifiques ($\theta_D = 1160$°K); mais elle est en désaccord avec celle calculée par Mac Donald ($\theta_R = 650$°K) à partir de mesures de résistivités (4).

En conclusion, on voit qu'aux basses températures la résistivité idéale comme la résistivité résiduelle dépendent de la pureté du métal, ce qui est en contradiction avec la règle de Matthiessen, l'exposant n étant le plus fort et le coefficient K le plus faible dans le cas du métal le plus pur. On constate aussi que les métaux purs permettent de montrer que les lois de Bloch (5) et de Grüneisen (6), basées sur le modèle de l'électron libre, s'appliquent non seulement aux métaux isotropes électriquement comme on l'admettait jusqu'ici, mais encore aux métaux anisotropes tels que l'étain et le béryllium.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Préparés et analysés par le C. R. M. C. de la Société Péchiney.

(2) R. Reich et Vu Quang Kinh, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 156 et 4432.

(3) P. H. Keesom, cité par Gerritsen, *Hand. Phys.*, 19, 1956, p. 366-374.

(4) D. K. C. Mac Donald et K. Mendelssohn, *Proc. Roy. Soc.*, A 202, 1950, p. 524.

(5) F. Bloch, *Z. Phys.*, 52, 1928, p. 555; 59, 1930, p. 208.

(6) E. Grüneisen, *Ann. Phys.*, 16, 1933, p. 530.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Déformation du réseau cristallin du fer sous l'action d'une couche d'oxyde formée à haute température.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sous l'action d'une couche d'oxyde formée à haute température les taches de Laue d'un cristal de fer sont modifiées. Ceci nous a permis de suivre la déformation de grands cristaux de fer lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. Nous avons ainsi montré le rôle important de la pureté et de la taille des grains de l'éprouvette sur ce phénomène.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions mis en évidence un élargissement des taches de Laue dans le cas d'un cristal de fer qui a subi une oxydation à haute température. Nous comparons ici la déformation de grands cristaux de fer de pureté différente mais recouverts d'une couche d'oxyde de même épaisseur. Cette façon de faire permet de négliger l'influence de la pureté sur la vitesse d'oxydation. Le processus expérimental est le suivant : des éprouvettes de fer Armco et de fer de zone fondue de 30/100 de millimètre d'épaisseur contiennent des grands cristaux formés par écrouissage critique ([2]). Les dimensions des cristaux sont du même ordre de grandeur : environ 2 cm^2 pour le fer Amrco et 1 cm^2 pour le fer de zone fondue. Les échantillons sont oxydés à 800 et 850°C dans un mélange H_2-H_2O dont le rapport P_{H_2O}/P_{H_2} est voisin de 2. Nous mesurons alors la largeur des taches de Laue focalisées à grande distance ([3]), ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde. Nous devons tenir compte de la position du plan réflecteur : c'est ainsi que dans le cas du fer Armco la désorientation des plans en zone avec l'axe transversal de l'éprouvette est presque deux fois plus petite que celle des plans en zone avec l'axe longitudinal (axes 1 et 2 représentés dans la figure 3). Nous utiliserons donc des plans réflecteurs toujours situés de la même façon par rapport aux axes de symétrie des échantillons.

Dans ces conditions, nous constatons qu'après un certain temps d'incubation, la désorientation du réseau initialement de l'ordre de la minute d'arc, augmente rapidement avec la durée de l'oxydation (*fig.* 1). Ce temps d'incubation correspond à une épaisseur critique d'oxyde. Tant que cette épaisseur n'est pas atteinte, l'oxydation n'apporte aucune perturbation au réseau du métal. Les contraintes sont alors relâchées par la seule déformation de l'oxyde. Cette épaisseur critique varie de 1 à 50 μ selon la température de l'oxydation et la pureté du métal. La taille des grains de l'éprouvette a une grande importance comme le montre la figure 2 : des trois échantillons utilisés, c'est le monocristal qui possède la désorientation la plus faible. Cette observation confirme celle que nous avons déjà faite en microscopie électronique ([4]).

Nous avons suivi l'accumulation des défauts en fonction de $(e - e_c)/m$. Ceci parce que nous avons constaté que la désorientation augmente lorsque l'épaisseur totale de l'oxyde dépasse l'épaisseur critique e_c et que l'action de la couche d'oxyde est d'autant plus énergique qu'elle s'exerce sur une épaisseur m de métal plus faible. Nous ne connaissons pas le nombre de défauts introduits dans le métal, mais nous avons considéré que la quantité $m\mathrm{S}(\alpha - \alpha_0)$ où $m\mathrm{S}$ est le volume du cristal et $(\alpha - \alpha_0)$ la désorientation maximale apportée au réseau, devait croître de la même façon que le nombre de défauts. Ceci est évidemment approximatif car la relation



Fig. 1.

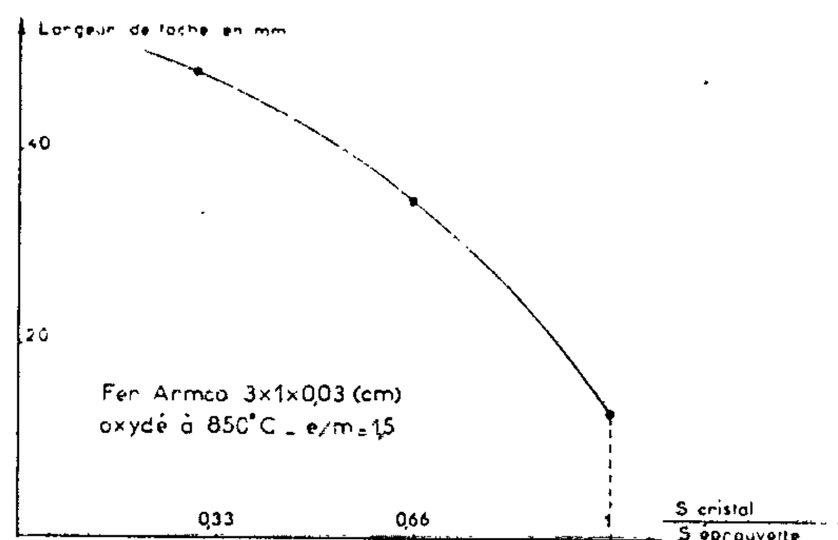


Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution de la désorientation autour de l'axe 2 dans le cas du fer Armco oxydé à 800°C. *a*, avant oxydation; *b*, après 1 h d'oxydation; *c*, après 2 h; *d*, après 3 h.

Fig. 2. — Influence de la taille sur la désorientation créée par oxydation. En abscisse nous avons porté le rapport surface du cristal réflecteur/surface de l'éprouvette.

qui lie la désorientation à la densité des dislocations n'est simple que dans des cas bien particuliers; en outre, bien qu'ici la déformation ne change pratiquement pas lorsqu'on s'enfonce dans le métal, elle n'est généralement pas la même en tout point de la surface. Nous avons porté dans la figure 3 les résultats obtenus avec l'axe 1. Entre 800 et 850° la variation des résultats avec la température est inférieure à l'erreur commise sur la mesure des épaisseurs qui est de $\pm 5\ \mu$. La température ne modifie donc fortement que la valeur de l'épaisseur critique. Dans tout l'intervalle d'utilisation de la méthode, les courbes obtenues sont pratiquement des

droites. Nous pouvons en déduire qu'au début de l'oxydation la désorientation en radians est donnée par la relation

$$(\alpha - \alpha_0) = K \frac{e - e_c}{\left(m_0 - \frac{e}{1,7}\right)^2},$$

expression dans laquelle m_0 est l'épaisseur initiale de l'éprouvette et 1,7 la valeur du coefficient d'expansion de FeO. K décroît lorsque la taille des grains ou la teneur en impuretés augmente. Pour le fer Armco la valeur de K en C. G. S. est environ 3.10^{-4}, elle est environ quatre fois plus forte dans le cas du fer de zone fondue. Par ailleurs, dans le cas du fer de zone fondue, au-delà d'un certain rapport e/m, une déformation macroscopique

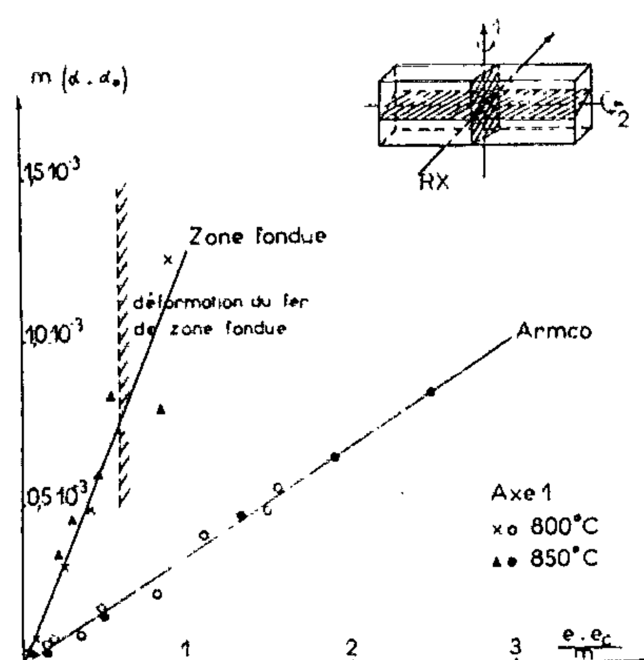


Fig. 3.

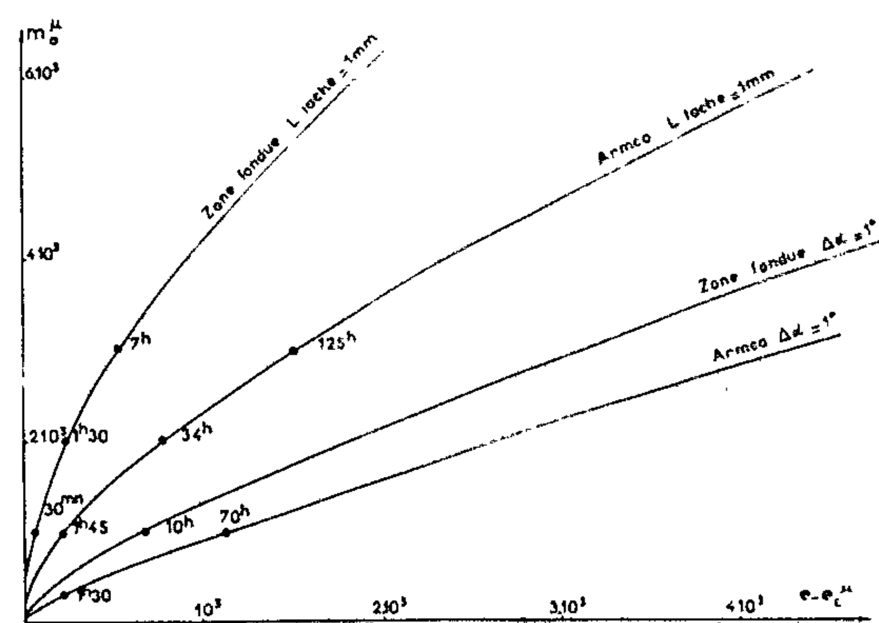


Fig. 4.

Fig. 3. — En haut de la figure
nous avons représenté la disposition des plans réflecteurs utilisés
et les axes autour desquels nous mesurons la désorientation.

Fig. 4. — En ordonnée : épaisseur initiale de l'éprouvette; en abscisse : épaisseur d'oxyde qu'il faut ajouter à l'épaisseur critique e_c pour obtenir soit une désorientation facilement perceptible (largeur de tache de 1 mm), soit une désorientation de 1 degré; à titre indicatif nous avons porté en certains points le temps nécessaire pour obtenir l'épaisseur d'oxyde lorsque $P_{H_2O}/P_{H_2} = 2,25$.

apparaît dans certaines régions de l'éprouvette. Nous avons signalé que cette déformation apparaît pendant l'oxydation et est accompagnée de polygonisation [1]. Nous ne pouvons ici mettre en évidence cette polygonisation car les sous-grains ont des dimensions inférieures à 20 μ et les taches restent floues. Par contre, les taches fournies par le fer Armco sont nettement ponctuées : dans ce métal les dislocations ont donc formé une sous-structure grossière d'assez grandes dimensions, invisible au microscope optique. Un recuit suffisamment long effectué après dissolution de la couche d'oxyde permet de polygoniser complètement le fer Armco. Les sous-grains formés sont toujours plus grands que ceux qui existent dans le fer de zone fondue traité d'une façon identique. Nous

pouvons donc déduire de la figure 3 que les défauts introduits dans le fer de zone fondue sont au moins quatre fois plus nombreux que dans le cas du fer Armco.

La relation expérimentale tirée de la figure 3 permet de bien mettre en évidence le fait que la désorientation du réseau métallique ne devient sensible que dans le cas d'éprouvettes minces ou de fer de très haute pureté. En effet, nous pouvons en déduire, en négligeant la variation possible de l'épaisseur critique e_c, l'épaisseur d'oxyde nécessaire pour obtenir une désorientation notable lorsque l'épaisseur initiale du cristal ne s'éloigne pas trop de 30/100 de millimètre (*fig.* 4). Nous voyons alors qu'il faudra oxyder pendant 70 h une éprouvette de fer Armco de 1 mm d'épaisseur pour obtenir une désorientation de 1 degré, désorientation atteinte en une dizaine d'heures avec du fer de zone fondue, ou en 90 mn avec une éprouvette de 30/100 de millimètre.

Ainsi, le nombre de dislocations introduites dans le fer de zone fondue croît très vite lorsque l'épaisseur de l'oxyde augmente ou que la taille des grains diminue. Dans du fer de pureté courante, la présence des impuretés affecte la mobilité de ces défauts : leur nombre est moindre et la polygonisation est fortement freinée. Sur le fer très pur, le relâchement plus important des contraintes aux dépens du métal joue certainement un grand rôle dans l'excellente adhérence de l'oxyde.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) J. Maldy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 656; 254, 1962, p. 272.

(2) P. Morgand, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1106.

(3) A. Guinier et J. Tennevin, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 133.

(4) J. Maldy, Conférence présentée à la Société française de Métallurgie, Paris, automne 1962.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'influence du traitement de surface sur la corrosion des aciers inoxydables dans l'eau et la vapeur à haute température.* Note (*) de Mme **Madeleine Warzée**, MM. **Philippe Berge** (1), **Marcel Maurice** et **Jean Waty**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des échantillons d'acier inoxydable austénitique 18-10 ont subi différents traitements de surface (fraisage, rectification machine, polissage au papier, polissage électrolytique). Les tests en autoclaves dans l'eau (300°C) et dans la vapeur (400°C, 200 kg/cm²) comprennent des durées allant jusqu'à 2 000 h. Le comportement des échantillons polis électrolytiquement se distingue nettement de celui des échantillons ayant subi d'autres traitements. Mais, alors que le polissage électrolytique apporte une amélioration très importante dans l'eau à 300°C, le traitement s'avère néfaste dans la vapeur à 400°C.

Dans de nombreux cas, il a été montré que l'oxydation des métaux était fortement influencée par l'état de surface initial du métal (2). Parmi les nombreuses recherches concernant l'oxydation des aciers inoxydables dans l'eau à haute température, problème qui intéresse directement la construction des réacteurs nucléaires, l'influence de l'état de surface sur le taux de corrosion a donné lieu à quelques études dont les résultats sont souvent contradictoires (3). Par ailleurs, nous n'avons pas connaissance de résultats publiés sur l'influence de l'état de surface sur l'oxydation des aciers inoxydables dans la vapeur à haute température.

L'étude que nous avons entreprise porte sur un acier austénitique 18-10, à 0,04 % de carbone, qui contient 1 % de manganèse et 0,5 % de silicium. Les tôles ont été hypertrempées à partir de 1 050°C. Les quatre états de surface choisis sont : état fraisé, état rectifié (par meulage au carburundum), état poli mécaniquement jusqu'au papier 600, état poli électrolytiquement en bain acétoperchlorique. Le traitement de passivation initial imposé à toutes les éprouvettes consiste en une immersion dans l'eau bouillante d'une durée de 2 mn.

L'eau, utilisée pour remplir les autoclaves, est extrêmement pure (résistivité de 20 MΩ.cm; teneur en oxygène : < 15 µg/l).

Les moyennes des résultats obtenus pour les deux séries d'essais, pour des durées allant jusqu'à 2 000 h, sont résumées par les courbes des figures 1 et 2. Les résultats de la figure 1 ont été obtenus dans l'eau à 300°C, ceux de la figure 2 dans la vapeur à 400°C sous une pression de 200 kg/cm².

Le tableau ci-contre exprime les mêmes résultats sous une forme mettant particulièrement en évidence l'influence des traitements de surface. La variable de mesure considérée est le rapport entre le taux de corrosion moyen pour chacun des états de surface et le taux de corrosion

moyen pour l'état poli électrolytiquement, dans chaque autoclave. Le tableau comporte la valeur moyenne de ce rapport, pour chaque état de surface, température et durée d'essai.

Taux de corrosion par rapport à l'état poli électrolytiquement.

État de surface.	330 h.	Intervalle de l'ensemble des mesures.	1000 h.	Intervalle de confiance avec probabilité 95 %.	2000 h.	Intervalle de l'ensemble des mesures.
Fraisé, eau 300°C	2,12	±0,82	3,75	±0,47	4,32	±1,42
Rectifié, eau 300°C	2,02	±0,53	3,44	±0,33	3,50	±1,05
Poli mécanique, eau 300°C.	2,32	±0,66	4,29	±0,95	4,07	±0,95

État de surface.	330 h.	Intervalle de l'ensemble des mesures.	1000 h.	Intervalle de l'ensemble des mesures.	2000 h.	Intervalle de l'ensemble des mesures.
Fraisé, vapeur 400°C, 200 kg/cm²	1,15	±0,50	0,68	±0,25	0,68	±0,20
Rectifié, vapeur 400°C	1,07	±0,55	0,60	±0,20	0,63	±0,20
Poli mécanique, vapeur 400°C	1,48	±0,30	0,85	±0,35	0,75	±0,25

Précision des résultats. — Chaque essai est reproduit douze fois, les éprouvettes étant réparties dans trois autoclaves différents et les divers états de surface étant également représentés dans chaque autoclave. Les essais à 1 000 h dans l'eau ont été reproduits 44 fois. Les éprouvettes étaient réparties dans huit autoclaves différents contenant simultanément des échantillons ayant subi les quatre traitements de surface (ceci dans le but d'effectuer un calcul statistique sur la dispersion des résultats). Le résultat de ce calcul est reproduit dans le tableau. Il donne l'intervalle de confiance des résultats avec une probabilité de 95 %. Ce calcul montre que les résultats énoncés sont parfaitement significatifs. Pour les autres durées, l'intervalle total des résultats est donné. Un calcul statistique était impossible, le nombre de degrés de liberté étant trop faible.

L'amélioration très importante de la tenue à la corrosion dans l'eau des éprouvettes polies électrolytiquement est moins marquée au terme des 330 premières heures que par la suite. Après 1 000 h, le facteur de 3,5 à 4 reste constant.

Par contre dans la vapeur à 400°C une diminution significative des rapports exprimés dans le tableau montre nettement l'effet néfaste du polissage électrolytique après 1 000 h. Ce rapport reste également constant par la suite.

On n'a pas observé de corrélation entre la rugosité des éprouvettes mesurée avec un appareil « profilographe » et les résultats de corrosion. Par ailleurs, le traitement d'oxydation préalable était le même pour tous les échantillons.

C'est donc vraisemblablement l'écrouissage superficiel de l'acier inoxydable et la transformation structurale $\gamma \rightarrow \alpha$ qui s'y rattache, qui sont responsables des différences observées.

Nous avons étudié l'écrouissage superficiel par mesure de l'élargissement de la raie (111) de l'austénite observée en émergence rasante, dans le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon ([4]). L'état rectifié est le moins écroui des trois états. Les états poli mécanique et fraisé ont un écrouissage superficiel semblable. Après dissolution par

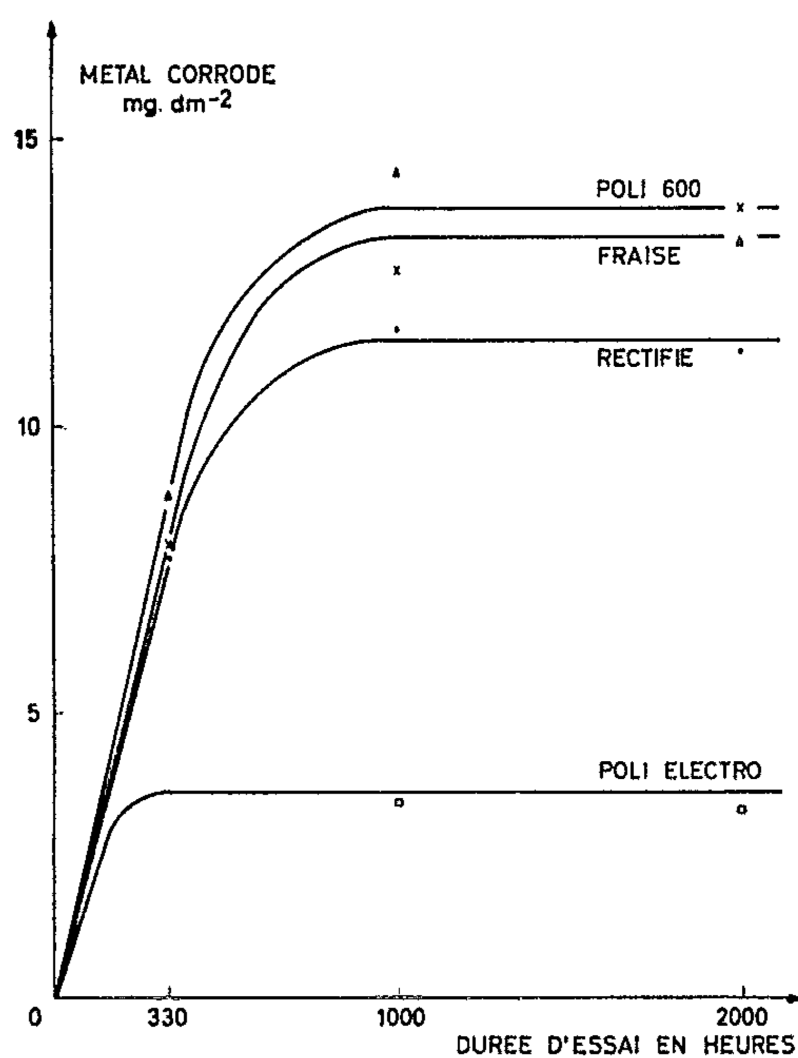


Fig. 1.

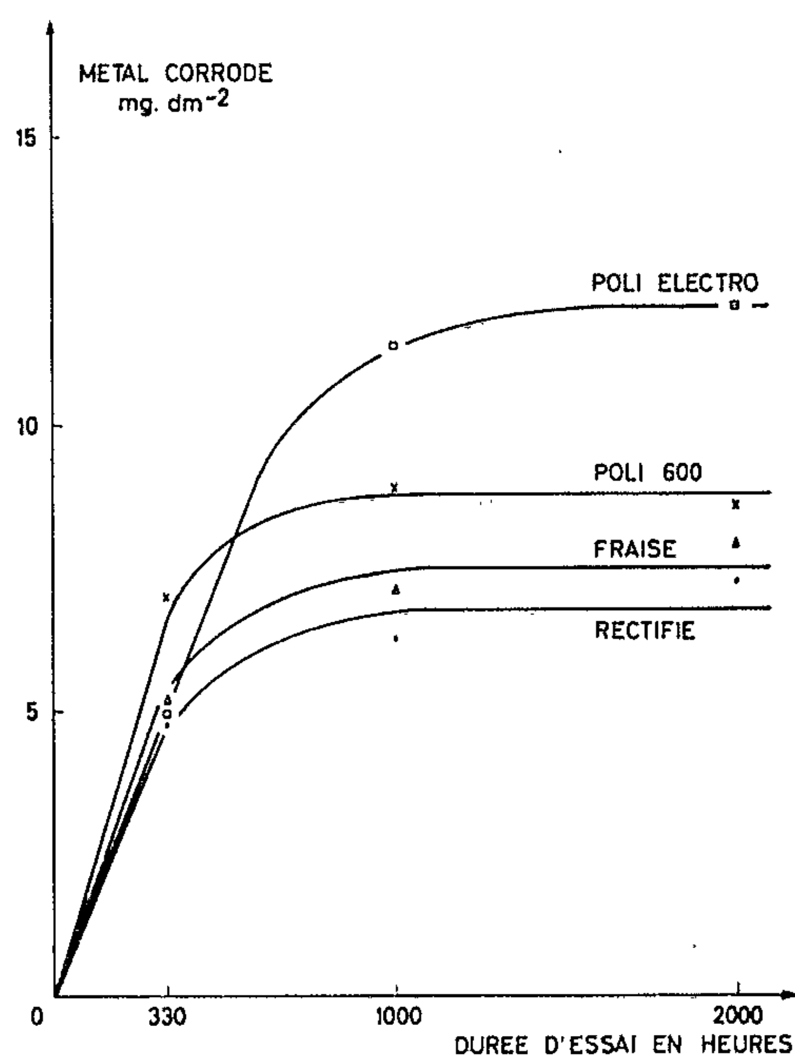


Fig. 2.

Fig. 1. — Acier inoxydable 18/10.
Essais en autoclave à 300°C dans l'eau.

Fig. 2. — Acier inoxydable 18/10.
Essais en autoclave dans la vapeur à 400°C, 200 kg/cm².

polissage électrolytique de 10 μ, l'écrouissage des échantillons polis mécaniquement et rectifiés n'est plus détecté par cette méthode, alors qu'il n'est pas possible d'obtenir un résultat comparable sur les échantillons fraisés après dissolution de plusieurs dizaines de microns.

Notons, enfin, que d'un point de vue pratique, une diminution d'un facteur 3 ou 4 du taux de corrosion des aciers inoxydables 18-8 dans l'eau à 300°C présente un intérêt certain, surtout si elle est vérifiée par les essais en boucle dynamique. Il est également important de savoir que le traitement de polissage électrolytique, qui conduit à cette amélioration dans le cas de l'eau sous pression, est tout à fait néfaste dans le cas de la vapeur à 400°C.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Communauté Européenne de l'Énergie Atomique.

(2) Par exemple P. A. JACQUET, *Le polissage électrolytique dans les techniques, réalisation et perspective* (*Revue de Métallurgie*, décembre 1962).

(3) *Corrosion and Wear Handbook for Water Cooled Reactors*, De Paul, 1957; T. ROCKWELL et P. COHEN, *Progress in Nuclear Energy*, série IV, 1, p. 281; R. FOWLER, D. L. DOUGLAS et F. C. ZYZES, Rapport KAPL-1248 de l'U. S. Atomic Energy Comission; M. A. TOLSTAYA, Rapport AEC-tr-4698 de l'U. S. Atomic Energy Commission.

(4) A. GUINIER, *Théorie et technique de la Radiocristallographie*. Dunod, Paris, 1956.

(5) A. H. RŒBUCK, C. R. BREDEN et S. GREENBERG, *Corrosion*, 13, n° 1, 1957.

(*Laboratoires de la Société d'Études, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie « S. E. R. A. I. », Bruxelles, Belgique.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur la purification du zirconium par la méthode de la zone fondue verticale sous ultra-vide.* Note (*) de M. **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'installation de zone fondue sous ultra-vide permet d'atteindre un vide limite de 10^{-9} torr et de réaliser la fusion de zone sous un vide statique de 3.10^{-7} torr (enceinte isolée du groupe de pompage). Le barreau obtenu dans ces conditions après quatre passages présente une purification notable sur la majeure partie de sa longueur.

La fusion de zone a été réalisée dans l'appareil décrit dans une Note précédente [1]. L'étanchéité de l'installation est contrôlée par le détecteur à hélium.

Le dégazage de toute l'installation est assuré par le bobinage d'une résistance chauffante isolée par de l'amiante. La température est élevée lentement de façon à ce que la pression ne dépasse jamais 5.10^{-6} torr. L'avancement du dégazage est contrôlé par la mesure de la remontée de pression à froid, en fonction du temps, lorsque l'on ferme la vanne à joint d'indium qui permet d'isoler le tube-enceinte du groupe de pompage.

Si l'on porte le logarithme de la pression en fonction du logarithme du temps, on obtient des courbes (*fig.* 1) qui sont sensiblement des droites. Nous avons considéré le dégazage de l'enceinte comme terminé lorsqu'elle a pu être portée en totalité à 300°C, sous un vide de 5.10^{-6} torr. Il a fallu sept semaines pour atteindre ce résultat : courbe n° 5. Nous pouvons tout d'abord noter que la pente de toutes ces droites est inférieure à l'unité et qu'elle diminue lorsque le dégazage progresse. La pente de la droite n° 5 n'est que de 0,58 alors que celle de la droite n° 1 est voisine de 0,8. Après dégazage de l'enceinte, il faut 9 mn pour que la pression remonte de 1 à 2.10^{-7}, soit un total, fuites plus dégazage, de 7.10^{-10} cm³/s sous 10^{-7} torr.

Nous avons retiré la résistance chauffante, puis continué le dégazage en chauffant directement le barreau par haute fréquence. La pression est là encore contrôlée en permanence et maintenue à une valeur inférieure ou égale à 10^{-6} torr, la puissance du générateur haute fréquence étant montée progressivement. Lorsque nous approchons du point de fusion (après une semaine) nous avons pu considérer le dégazage comme terminé. Le vide limite obtenu à froid était de 10^{-9} torr. En fermant la vanne, la pression remonte à 5.10^{-9} torr en 10 mn et il faut attendre 18 h pour obtenir 7.10^{-9} torr (courbe n° 7). Ceci correspond à un total, fuites plus dégazage, de $1,3.10^{-13}$ cm³/s sous 6.10^{-9} torr. La pente de la courbe n° 7 n'est plus que de 0,07.

Nous avons porté sur la figure, à titre de comparaison, la droite correspondant à la remontée de pression due à la fuite minimale décelable au détecteur à hélium : 10^{-10} cm³/s (le volume de l'enceinte est évalué à 3 l).

Conformément à nos études antérieures [(2), (3)], le déplacement de la zone est effectué de haut en bas. La self-inductrice étant placée en haut du barreau, la puissance du générateur est augmentée progressivement jusqu'à fusion. Dès l'apparition de la première goutte fondue, la vanne qui permet d'isoler l'enceinte du groupe de pompage est fermée et ne sera plus ouverte jusqu'au démontage final.

Nous avons effectué quatre passages successifs. La vitesse de déplacement était comprise entre 3 et 4 cm/h. La pression s'est stabilisée

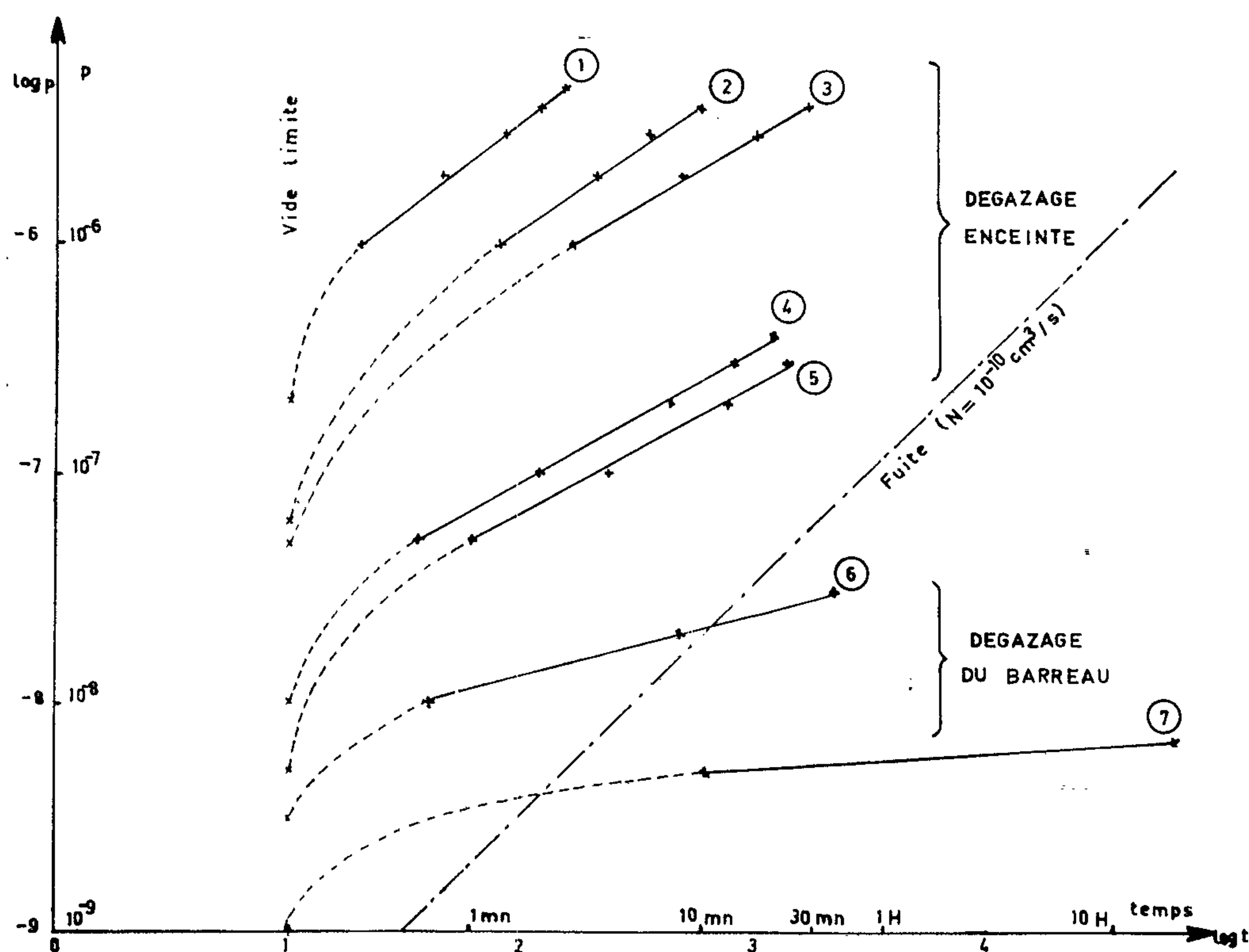


Fig. 1. — Logarithme de la remontée de pression en fonction du logarithme du temps.

à 3.10^{-7} torr. Entre chaque fusion, la pression redescend très lentement jusqu'à une valeur voisine de 10^{-7} torr.

Après démontage, le barreau est sectionné. Chaque tronçon est laminé à 92 % et recuit pendant 15 h à 700°C. Le rapport de résistivité électrique entre la température de l'hydrogène liquide et la température ambiante est alors mesurée conformément à la méthode décrite précédemment [(4), (5)]. La courbe donnant la variation de ce rapport en fonction de la distance à la tête du barreau est portée sur la figure 2.

Toutes les impuretés métalliques, sauf le hafnium, abaissant le point de fusion du zirconium, sont entraînées par ségrégation vers la queue du barreau. Mais le zirconium ayant une tension de vapeur de 10^{-5} torr

à son point de fusion (1 850°C) et la majorité des métaux ayant, à cette température, une tension de vapeur supérieure, ils seront éliminés par distillation (ceci à l'exception du molybdène, du rhénium, du tantale et du tungstène). Les impuretés métalliques n'auront donc que peu d'action sur le rapport de résistivité. Par contre, l'oxygène et l'azote élèvent le

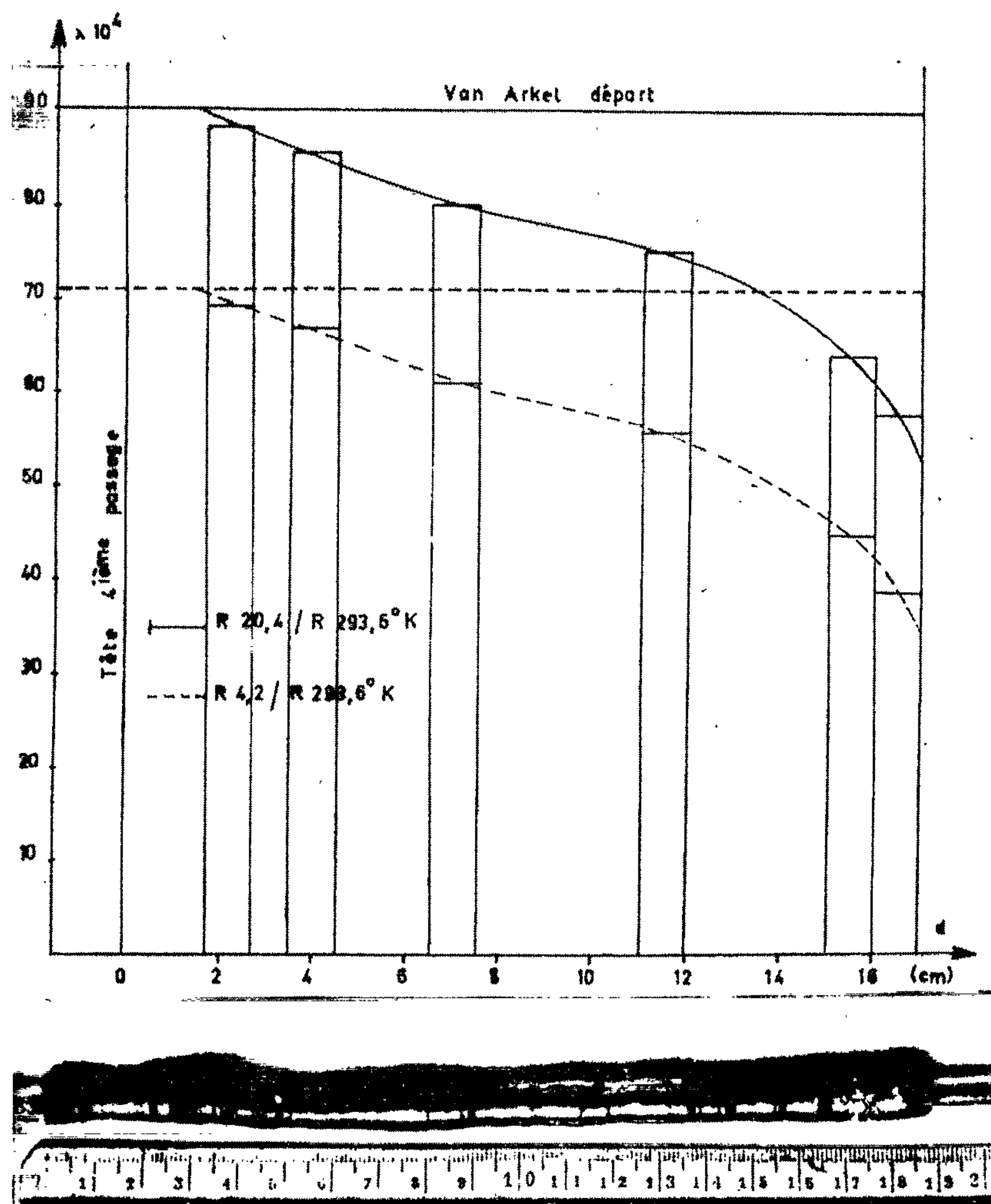


Fig. 2. — Variation du rapport de résistivité en fonction de la distance à la tête du barreau.

point de fusion du zirconium et sont concentrés en tête par ségrégation inverse. Ces impuretés vu leurs teneurs relatives agissent de façon prépondérante sur le rapport de résistivité et ce sont elles qui imposent la forme de la courbe (constamment décroissante de la tête vers la queue).

Nous pouvons constater, d'autre part, que dès la distance de 2 cm à partir de la tête de fusion de la quatrième zone, la valeur du rapport de résistivité est inférieure à celle correspondant au métal avant le traitement

de zone fondue (zirconium de Van Arkel de haute pureté). Ceci prouve tout d'abord que, contrairement à tous les essais antérieurs, il n'y a pas eu pollution par le carbone. Il est en effet démontré à l'heure actuelle par les mesures à l'omégatron que l'atmosphère résiduelle dans une installation d'ultra-vide est constituée principalement d'oxyde de carbone. Si le zirconium est fondu dans une enceinte en communication directe avec la pompe il pourra fixer cet atmosphère d'oxyde de carbone qui sera sans cesse renouvelée par la pompe. Nous avons au contraire opéré la fusion dans une enceinte isolée du groupe de pompage, si bien que cette pollution a été rendue impossible. L'abaissement général du rapport de résistivité prouve également qu'il y a eu purification globale des impuretés et non simple ségrégation par fusion de zone. Il semble qu'il y ait eu, en plus de la purification en impuretés métalliques, une certaine purification en oxygène. Elle se ferait par volatilisation du sous-oxyde ZrO. Elle est analogue à celle observée lors de la fusion par bombardement électronique [(6), (7)]. Dans ce cas c'est l'abondante vapeur de zirconium créé par la surchauffe qui joue le rôle d'écran entre le métal fondu et l'atmosphère du groupe de pompage. Lors de la fusion de zone il est impossible d'obtenir une surchauffe, il est donc nécessaire d'opérer en vide statique. Nous avons également porté sur la figure 2 la courbe correspondant au rapport de résistivité entre la température de l'hélium liquide et la température ambiante. Ce rapport a été calculé à l'aide de mesures complémentaires. Nous constatons ainsi que la résistivité résiduelle relative a été abaissée de 45 % en queue du barreau.

Les résultats analytiques ainsi que la variation des propriétés du métal feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) J.-P. LANGERON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4436.
(2) J.-P. LANGERON, P. LEHR, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 35.
(3) J.-P. LANGERON, *Colloque international sur les nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, Paris, 12-14 octobre 1959; C. N. R. S., 1960, p. 229.
(4) L. RENUCCI, J.-P. LANGERON et P. LEHR, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1113.
(5) L. RENUCCI, J.-P. LANGERON et P. LEHR, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 699.
(6) PH. ALBERT, L. RENUCCI et P. LEHR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, nos 11-12, 1962, p. 2091.
(7) L. RENUCCI, PH. ALBERT et P. LEHR, *Mém. Sc. Rev. Mét.* (sous presse).

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Complexes de nickel et d'imidazole.* Note (*) de M[lle] **Jeanne Brigando** et M[me] **Denise Colaïtis** (1), transmise par M. Paul Pascal.

Une étude en solution a permis de mettre en évidence un complexe dont le rapport Im/Ni = 4. Deux complexes ont été isolés qui correspondent l'un au chlorure de nickel hexa-kis-imidazole $[(Ni(C_3N_2H_4)_6]Cl_2$, $4H_2O$, paramagnétique, l'autre au complexe interne le bis-(imidazolato) nickel II $[Ni(C_3N_2H_3)_2]$, diamagnétique.

La couleur d'une solution étendue de chlorure de nickel vire du vert au bleu en présence d'imidazole. Les bandes d'absorption lumineuse du mélange (Ni = M/50; Im/Ni = 8) par rapport à celles d'une solution de chlorure de nickel se trouvent resserrées et déplacées vers l'ultraviolet (I). En solution concentrée, de l'ordre moléculaire, un précipité de couleur mauve apparaît dès que le rapport Im/Ni = 4 (pH 7,73). La précipitation paraît totale lorsque le rapport Im/Ni = 10 (pH 9,43).

Si l'on alcalinise le milieu (pH 12,6) par l'hydroxyde de sodium, il se forme un précipité d'aspect jaune verdâtre qui devient jaune vif en fonction du temps.

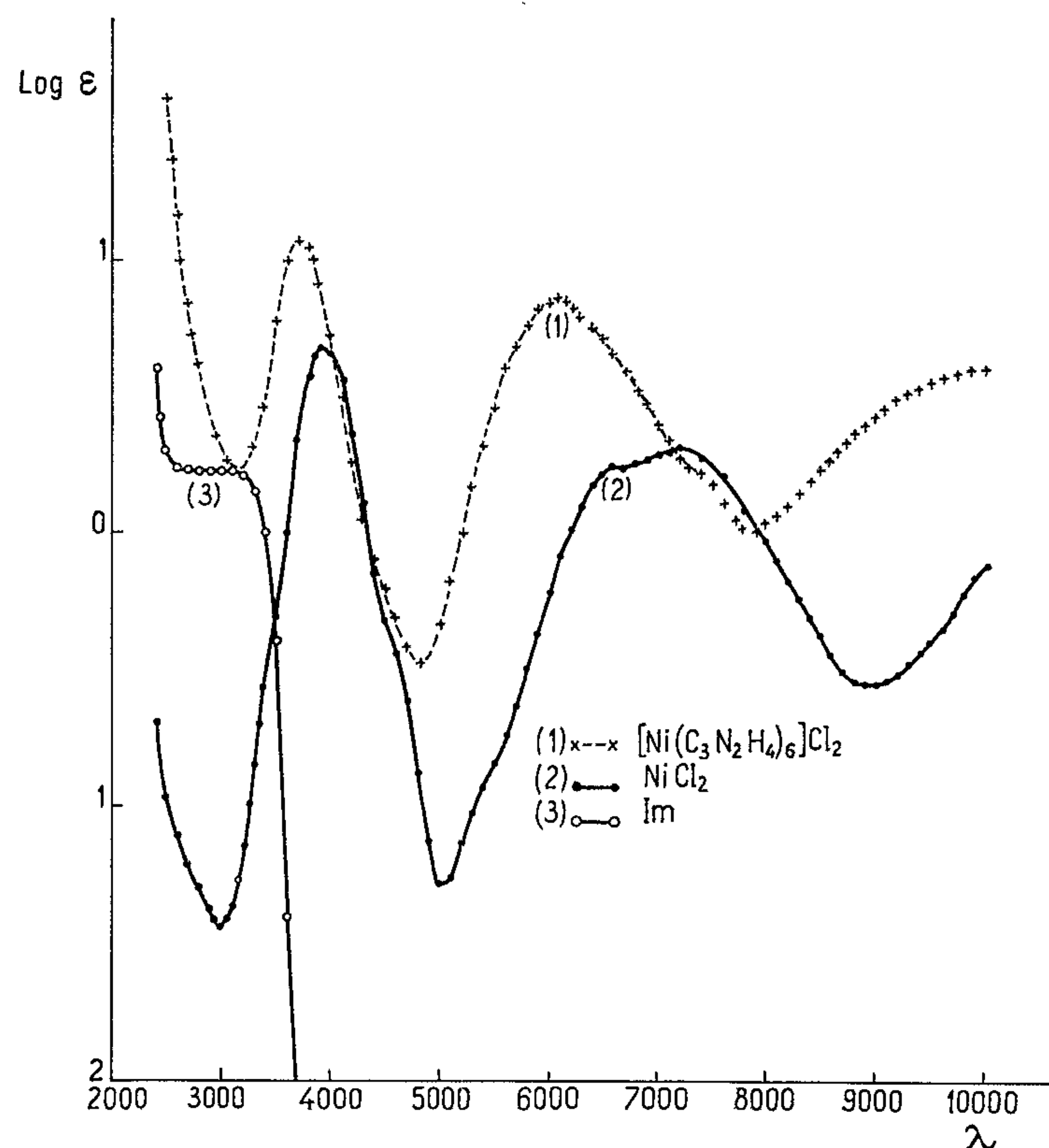
L'étude en solution de la densité optique des mélanges, à pH constant, en fonction de leur concentration en imidazole, laisse apparaître la formation d'un composé dont le rapport Im/Ni = 4.

Deux séries d'expériences ont été réalisées, l'une à pH 8,22, l'autre à pH 8,6, pH respectifs des mélanges Im/Ni = 1 et Im/Ni = 2 (Ni = M/50). Les longueurs d'onde choisies correspondent aux régions du spectre transparentes à l'imidazole. Les solutions étaient amenées au pH donné par addition d'acide chlorhydrique. Les courbes indiquent une cassure nette pour le rapport Im/Ni = 4. Après ce point de discontinuité, la densité optique des mélanges continue à croître régulièrement comme si d'autres complexes plus riches en imidazole tendaient à se former.

Nous avons cherché à isoler les produits de précipitation.

En premier lieu ceux qui correspondent aux rapports de réactifs Im/Ni = 4 (*a*) et 10 (*b*), concentration en nickel 2 M. Les pH respectifs des mélanges atteignent : (*a*) pH 7,5; (*b*) pH 9,75. Les produits centrifugés insolubles dans l'éthanol sont lavés à l'éthanol afin d'éliminer l'excès des matières premières toutes deux solubles dans l'éthanol, puis au mélange alcool-éther et à l'éther. Ils sont cristallisés dans l'eau. Le nickel est dosé à l'état de diméthylglyoxime de nickel après destruction de la matière organique par l'eau régale à chaud. Le carbone, l'hydrogène, l'azote sont dosés pondéralement. L'eau est déterminée à la thermobalance, à 100°, jusqu'à poids constant. Les produits isolés correspondent au même composé : le chlorure de nickel hexa-kis-imidazole de formule $[Ni(C_3N_2H_4)_6]Cl_2$, $4H_2O$.

Rendements calculés par rapport au nickel : (*a*) 29 %; (*b*) 68,5 %. Le composé de couleur bleu violacé soluble dans l'eau (2 %), de réaction alcaline en solution aqueuse (pH 9,43 à 10^{-2} M), se décompose par la chaleur à 150°. Le spectre d'absorption lumineuse (voir *fig.*), analogue à celui mentionné précédemment (I), présente des bandes d'absorption (max. 3 750 Å, $\log \varepsilon = 1,08$; max. 6 050 Å, $\log \varepsilon = 0,85$; min. 3 150 Å, $\log \varepsilon = 0,22$; min. 4 850 Å, $\log \varepsilon = \bar{1},52$; min. 7 900 Å, $\log \varepsilon = 0,086$). La loi de Beer se trouve vérifiée.



Ce produit est relativement peu stable. On a suivi son évolution en milieu acide et en milieu alcalin par potentiométrie et spectrophotométrie : en milieu acide à pH 4,00 (10^{-2} M), dissociation complète en chlorure de nickel pour 6 équiv de HCl; en milieu alcalin la solution se trouble rapidement, formation d'hydroxyde de nickel, décomposition totale à pH 10,75 pour deux équivalents d'hydroxyde de sodium.

Ce complexe (I) est paramagnétique. La loi de Curie-Weiss est suivie de — 194°C à 18°C : la susceptibilité χ du nickel par gramme de substance, peut être exprimée dans cet intervalle de température par la relation : $\chi(T + 3) = 2001 . 10^{-6}$.

Le moment magnétique par atome de nickel a été trouvé égal à 3,14 μ_B à 1 % près. Le nickel possède deux électrons célibataires, le complexe est octaédrique, $4s$, $4p^3$, $4d^2$, le type de liaison ionique.

Les résultats expérimentaux, obtenus par la méthode de Faraday, sont reportés dans le tableau I.

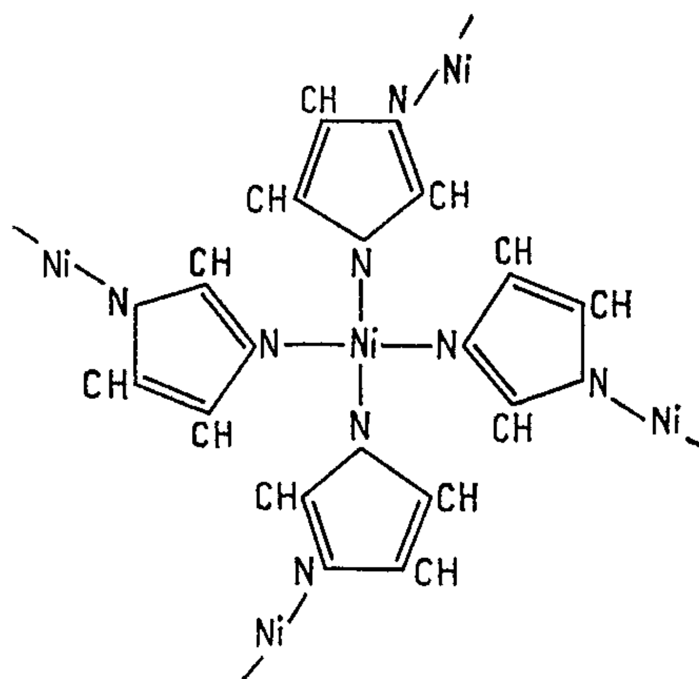
TABLEAU I.

F(mg).	T(°K).	$\chi' = A\frac{F}{m}.10^{-6}$.	$\chi = \chi' - K$.	$\frac{1}{\chi}$.
+0,24........	291	$6,32.10^{-6}$	$6,81.10^{-6}$	146 800
+0,26........	273	6,71 »	7,20 »	138 800
+0,36........	197	9,48 »	9,97 »	100 200
+0,90........	79	23,71 »	24,20 »	41 300

F, force mesurée; χ', susceptibilité par gramme d'échantillon; m, 48,4 mg, masse en expérience; A, 1275, constante d'appareillage; χ, susceptibilité par gramme corrigée du diamagnétisme de la molécule; K, $0,49.10^{-6}$, correction par gramme.

Nous avons étudié, d'autre part, la réaction qui se produit en milieu plus alcalin. A une solution de chlorure de nickel on ajoute lentement, sous agitation mécanique, une solution d'imidazolate de sodium (OH/Im = 1) dans des proportions Im/Ni = 8 (Ni = 0,0845 M). Il se forme un précipité verdâtre qui vire au jaune quand tout l'imidazolate a été ajouté (pH 13,39) et qui jaunit en fonction du temps. On l'abandonne 24 h à la température ambiante.

Le précipité d'un jaune clair paraît homogène. Insoluble dans l'eau, il est lavé à l'eau jusqu'à élimination du chlore, puis à l'alcool et à l'éther. Il est ensuite séché sous le vide. Rendement par rapport au Ni 83,5 %. Le produit isolé correspond au bis-(imidazolato) nickel de formule $[Ni^{++} (C_3 N_2 H_3^-)_2]^0$ (II). Tandis que le produit extemporané est un composé mal défini constitué en grande partie d'oxyde de nickel. Le bis-(imidazolato) nickel II insoluble dans l'eau se décompose par la chaleur à partir de 190°. Il se dissout dans les acides en se décomposant. Il est entièrement dissocié et transformé en chlorure de nickel pour 3,6 équiv de HCl (pH 4,3). En raison de sa composition chimique et pour satisfaire à l'équilibre des charges, il y a lieu d'admettre l'ionisation des groupes NH des deux molécules d'imidazole, soit $[Ni^{2+} Im_2^-]^0$.



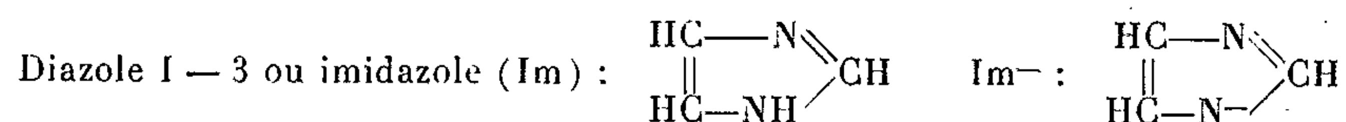
Nous retrouvons dans le cas du nickel des composés chimiques analogues à ceux isolés pour le cobalt (²).

Ce composé (II) est diamagnétique. Il est coplanaire, $3d$, $4s$, $4p^2$. Le nickel est lié à quatre molécules d'imidazole, chacune d'elles étant ainsi unie à deux atomes de nickel par l'intermédiaire de ses atomes d'azote. Le type de liaison est covalent. Le complexe est condensé (*voir* schéma).

(*) Séance du 5 juin 1963.

(¹) Avec la collaboration technique de Mme Mireille Morel.

(²) Cl. Terlon et J. Brigando, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2069.



(*Chimie P. C. B. IV*, 8, *rue Cuvier, Faculté des Sciences, Paris* et *Chimie des solides, Sorbonne*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Une nouvelle famille de composés du bore : les thioborates de sodium.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **François Chopin**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action à 750°C de H_2S dilué dans l'hydrogène sur des mélanges de bore et de sulfure de sodium mène à des thioborates : $NaBS_2$, $Na_4B_2S_5$, Na_3BS_3, $Na_8B_2S_7$, caractérisés par voie chimique et radiocristallographique. Leur hygroscopicité est extrême. Quelques propriétés ont été mises en évidence.

Nous avons signalé dans un travail antérieur qu'au-delà de 600°C par action sur le bore de l'hydrogène sulfuré dilué dans l'hydrogène nous obtenions un composé d'addition du sulfure B_2S_3, de formule HBS_2 (1).

Le traitement de mélanges de bore et de sulfure de sodium Na_2S entre 750 et 800°C par un courant H_2S-H_2, suivi d'une trempe, mène à un certain nombre de phases nouvelles, dont la nature dépend des proportions des constituants de départ. Le bore utilisé, obtenu par réduction hydrogénée du tribromure, correspond à la variété rhomboédrique de haute température; Na_2S s'obtient par déshydratation de l'ennéahydrate sous courant H_2S. Le mélange est pastillé sous pression de 7 t/cm², la nacelle employée est en graphite de qualité nucléaire.

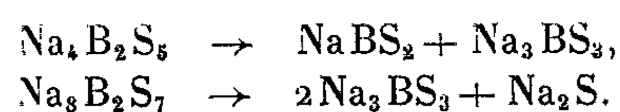
L'analyse chimique et radiocristallographique laisse apparaître quatre phases différentes : $NaBS_2$, $Na_4B_2S_5$, Na_3BS_3 et $Na_8B_2S_7$, correspondant respectivement aux rapports moléculaires Na_2S/B_2S_3, $n = 1$, 2, 3 et 4. Aucune phase nouvelle n'apparaît ni pour $n < 1$ ni pour $n > 4$. Le sodium est dosé par spectrophotométrie de flammes, le bore potentiométriquement sous forme d'acide borique, le soufre après oxydation par l'eau oxygénée ammoniacale et précipitation du sulfate de baryum.

Les données analytiques, théoriques et expérimentales, sont les suivantes :

	$NaBS_2$		$Na_4B_2S_5$		Na_3BS_3		$Na_8B_2S_7$	
	théor.	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.
Na (%)........	23,48	23,9	33,57	33,9	39,19	39,1	42,77	42,1
B (%).......	11,05	10,7	7,89	7,7	6,15	6,1	5,03	4,9
S (%).......	65,47	64,6	58,54	57,9	54,66	54,4	52,20	52,1
$\frac{Na}{B}$ at.........	1	1,05	2	2,04	3	3,01	4	4,04

La figure reproduit les diagrammes Debye-Scherrer obtenus pour diverses valeurs de n.

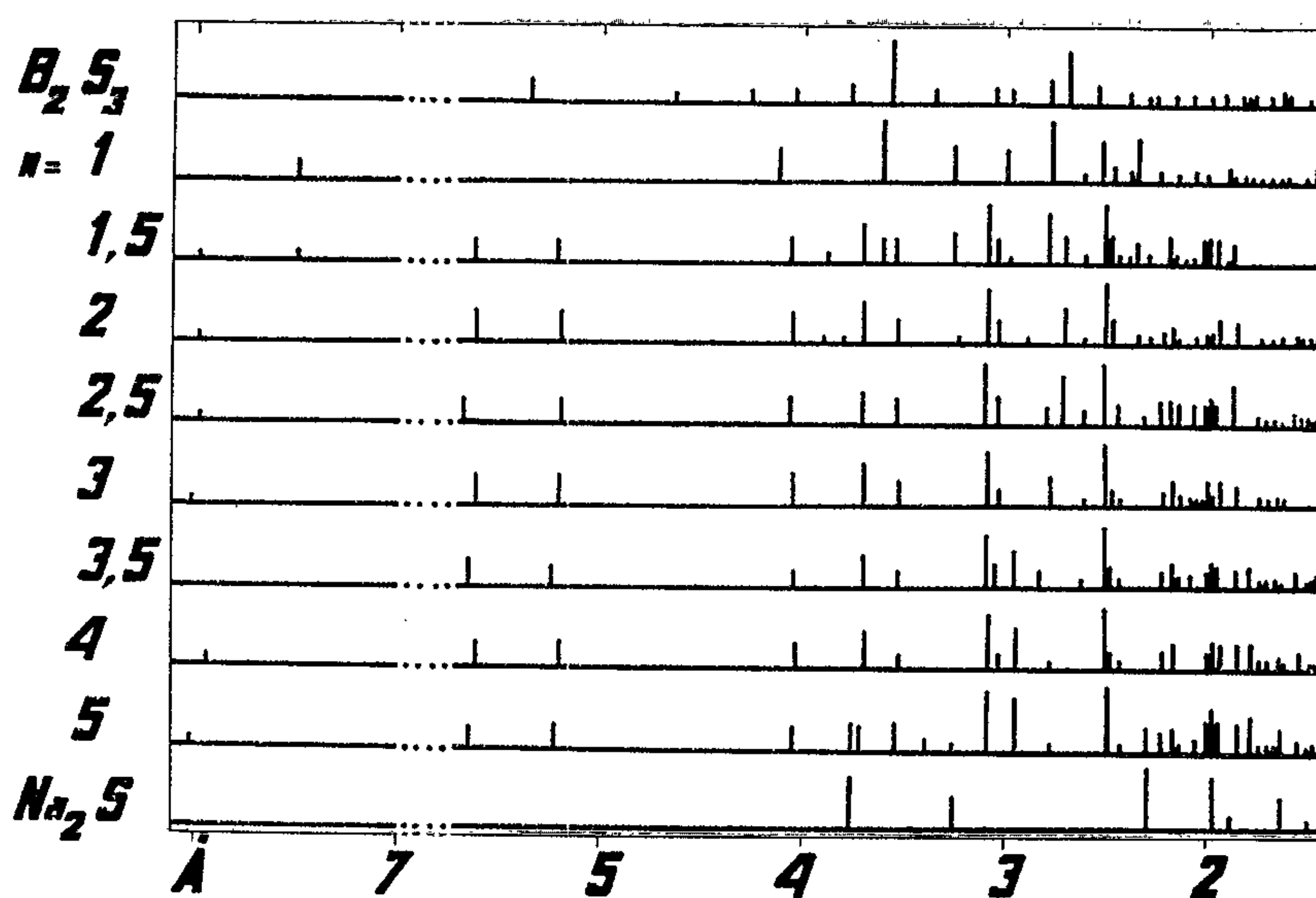
Les quatre composés fondent respectivement à 580, 515, 585 et 495°C. Par refroidissement lent à partir de 455 et 470°C, $Na_4B_2S_5$ et $Na_8B_2S_7$ subissent des transformations de type eutectoïde :



$$Na_4B_2S_5 \rightarrow NaBS_2 + Na_3BS_3,$$
$$Na_8B_2S_7 \rightarrow 2\,Na_3BS_3 + Na_2S.$$

$NaBS_2$ est le composé thermiquement le plus stable. Il se volatilise sans décomposition au point de fusion. Fondus $Na_4B_2S_5$, Na_3BS_3 et $Na_8B_2S_7$ se dissocient avec départ de $NaBS_2$ gazeux, le résidu étant Na_2S.

Les composés obtenus présentent un caractère salin. Ils diffèrent sensiblement des sulfoborures de cuivre et d'argent récemment préparés par Flahaut, doués d'éclat métallique et chimiquement peu réactifs (2).



Ils sont blancs, on ne peut les manipuler qu'en boîte à gants par suite d'une hydrolyse brutale à l'air humide avec départ de H_2S.

Compte tenu de la proximité des spectres de diffraction X et de l'existence d'une double bande d'absorption infrarouge entre 770 et 790 cm^{-1}, on peut admettre par analogie avec les borates que les atomes de bore et de soufre constituent des groupements, dont l'arrangement diffère d'une phase à l'autre.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) P. HAGENMULLER et F. CHOPIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2259.

(2) J. FLAHAUT, L. DOMANGE et J. KAMSU KOM, *Comptes rendus*, 254, 1963, p. 299.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système eau-hydroxyde de césium*. Note (*) de MM. **Antoine-Pierre Rollet**, **Roger Cohen-Adad** et **Claude Ferlin**, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres solide-liquide est établi pour la première fois. En plus de l'hydrate déjà connu : $CsOH.H_2O$, des composés nouveaux sont mis en évidence : $CsOH.3H_2O$ et $CsOH.2H_2O$ (deux variétés). Une autre espèce chimique (probablement $2CsOH.H_2O$) n'a pu être déterminée avec certitude La césine subit une transformation à 215°C et fond à 346°C.

Ce système n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique. Forcrand [1], en 1909, a cependant signalé le monohydrate : $CsOH.H_2O$.

La césine utilisée dans le présent travail a été préparée par électrolyse avec cathode de mercure, puis décomposition par l'eau de l'amalgame formé, le produit de départ étant un carbonate de césium très pur. La solution obtenue est pratiquement exempte de carbonate : son titre pondéral est d'environ 20 %.

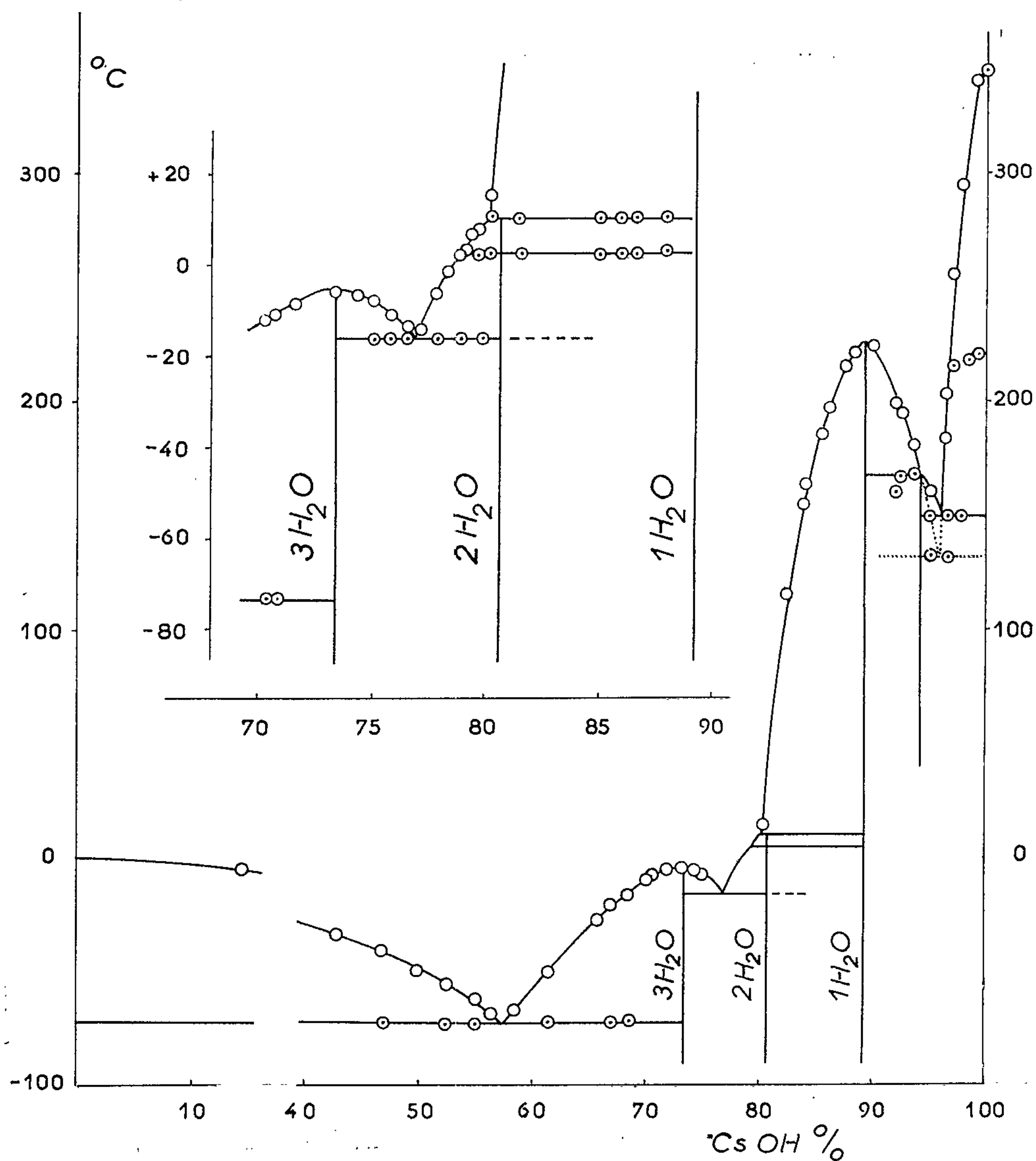
Une évaporation sous vide, à la température du laboratoire, permet d'atteindre une concentration de 75 %. Cette solution chauffée progressivement dans un courant d'azote conduit à la césine anhydre. Au début de l'opération, le chauffage doit être progressif pour éviter l'ébullition. La déshydratation totale ne s'obtient qu'après chauffage prolongé vers 500°. A cette température la tension de vapeur de la césine n'est plus négligeable et au bout de quelques jours une partie du produit est venue se condenser dans les régions froides de l'appareil.

L'hydroxyde de césium fondu est un produit plus corrosif que les composés similaires des autres métaux alcalins. Le récipient qui résiste le mieux est le tube d'argent vierge, fermé à un bout et usiné sans soudure dans du rondin. Il est en outre nécessaire de se placer strictement à l'abri de l'oxygène.

Les différents mélanges ont été étudiés par analyse thermique (courbes d'échauffement), après cristallisation complète de la masse [*voir* l'étude similaire des systèmes formés avec l'eau par la soude [4], la potasse [3] et la rubidine [5]]. Des mesures de solubilité entre les températures — 70 et + 190°C sont venues confirmer ou préciser le tracé des branches de liquidus.

Les équilibres solide-liquide sont accessibles sous la pression atmosphérique, dans toute l'étendue du système. Mais dans le domaine compris entre le monohydrate et la césine anhydre, la tension de vapeur des solutions devient importante aux températures dépassant 150°; il en résulte une modification de la composition des mélanges. On est alors conduit à effectuer les mesures dans un tube d'argent hermétiquement clos, et muni, dans le fond, d'un logement en doigt de gant pour le couple.

La figure montre le diagramme d'équilibre ainsi obtenu. Les compositions sont données en pourcentage pondéral de césine. Les hydrates cristallisés qui se sont révélés sont : un trihydrate $CsOH.3H_2O$ à fusion congruente, deux variétés du dihydrate $CsOH.2H_2O$ qui se manifestent par une température de transformation de $+ 2^\circ,5$ et une transition à $+ 10^\circ$.



(*voir* la partie agrandie du diagramme, en haut et à gauche de la figure). Vient ensuite le monohydrate préparé par Forcrand (1). Il donne une fusion congruente mais à une température plus élevée que celle indiquée par cet auteur (226° au lieu de 180°). Enfin, on observe entre 93 et 95 % un palier de transition peu important et assez mal défini en température (de 160 à 170°) qui semble correspondre à un hydrate fractionnaire, probablement $2CsOH.H_2O$. En l'absence de ce corps une eutexie métastable

apparaît à 133°. L'eutexie stable liée à la transition précédente se trouve à 150°.

L'hydrate de césium anhydre fond à 346°. Une mesure antérieure [1] donne 272°. Avant la fusion une transformation polymorphique se produit à 215°C. Elle se manifeste à l'analyse thermique, comme dans le cas de la soude, de la potasse ou de la rubidine, par un palier stable et important.

Dans le tableau suivant, sont rassemblés les points caractéristiques du diagramme :

Nature.	Température (°C).	CsOH (%).	Phases solides.
Eutexie	− 73,5	57,6	Glace + $CsOH.3H_2O$
Fusion congruente	− 5,5	73,5	$CsOH.3H_2O$
Eutexie	− 15,5	77,0	$CsOH.3H_2O$ + $CsOH.2H_2O\alpha$
Transformation	+ 2,5		$CsOH.2H_2O\alpha$ + $CsOH.2H_2O\beta$
Transition	+ 10	+80,4	$CsOH.2H_2O\beta$ + $CsOH.H_2O$
Fusion congruente	226	89,3	$CsOH.H_2O$
Transition	167	95,2	$2CsOH.H_2O$ (?) + $CsOH.H_2O$
Eutexie	150	96,2	$2CsOH.H_2O$ (?) + $CsOH$ anhydre α
Eutexie métastable	133	96,0	$CsOH.H_2O$ + $CsOH\alpha$
Transformation	215		$CsOH\alpha$ + $CsOH\beta$
Fusion	346		$CsOH\beta$

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 1341.
(2) ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUGROUN, *Bull. Soc. Chim.* 1959, p. 146.
(3) COHEN-ADAD et MICHAUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2569.
(4) COHEN-ADAD, TRANQUARD, PÉRONNE, NÉGRI et ROLLET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2035.
(5) ROLLET, COHEN-ADAD, MICHAUD et TRANQUARD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3249.

(*Laboratoire de Chimie VI, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris* et *Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, 43, rue de l'Hippodrome, Lyon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence du ferrimagnétisme dans l'oxyde mixte* Mn_2VO_4. Note (*) de MM. **Jean-Claude Bernier**, **Paul Poix** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'intérêt présenté par les propriétés magnétiques des oxydes doubles analogues aux ferrites a suscité de nombreux travaux. Quelques auteurs ont étudié les oxydes mixtes du type spinelle où intervient le vanadium, en particulier les vanadites du type MV_2O_4 (V_2O_3MO) [(1), (2)]. Nous-mêmes avons poursuivi des recherches tant du point de vue cristallographique que du point de vue magnétique sur certains orthohypovanadates M_2VO_4 (VO_2, 2 MO) et sur leurs solutions solides [(3), (4)], et abordé récemment l'examen des propriétés magnétiques de l'orthohypovanadate de manganèse Mn_2VO_4 (VO_2, 2 MnO).

Cet oxyde mixte cristallise dans le système spinelle (4) : le tableau I résume ses caractéristiques cristallographiques :

Tableau I.

Paramètre de la maille	8,575 Å ± 0,001 Å
» u de l'oxygène	0,382 ± 0,004
Répartition des ions	$(Mn_{0,8}V_{0,2})[Mn_{1,2}V_{0,8}]O_4$

La susceptibilité moléculaire a été mesurée entre 80 et 1 100°K. L'intervention d'un terme correctif dû au diamagnétisme des ions présents (-60.10^{-6} C. G. S. par molécule-gramme) permet d'atteindre la susceptibilité atomique χ du composé étudié. La courbe donne les variations de $1/\chi$ en fonction de la température absolue. Cette courbe est justiciable d'une loi hyperbolique du type proposé par M. L. Néel (5), à savoir

$$(1) \qquad \frac{1}{\chi} = \frac{T}{8,975} + 36,1 - \frac{310}{T-73}.$$

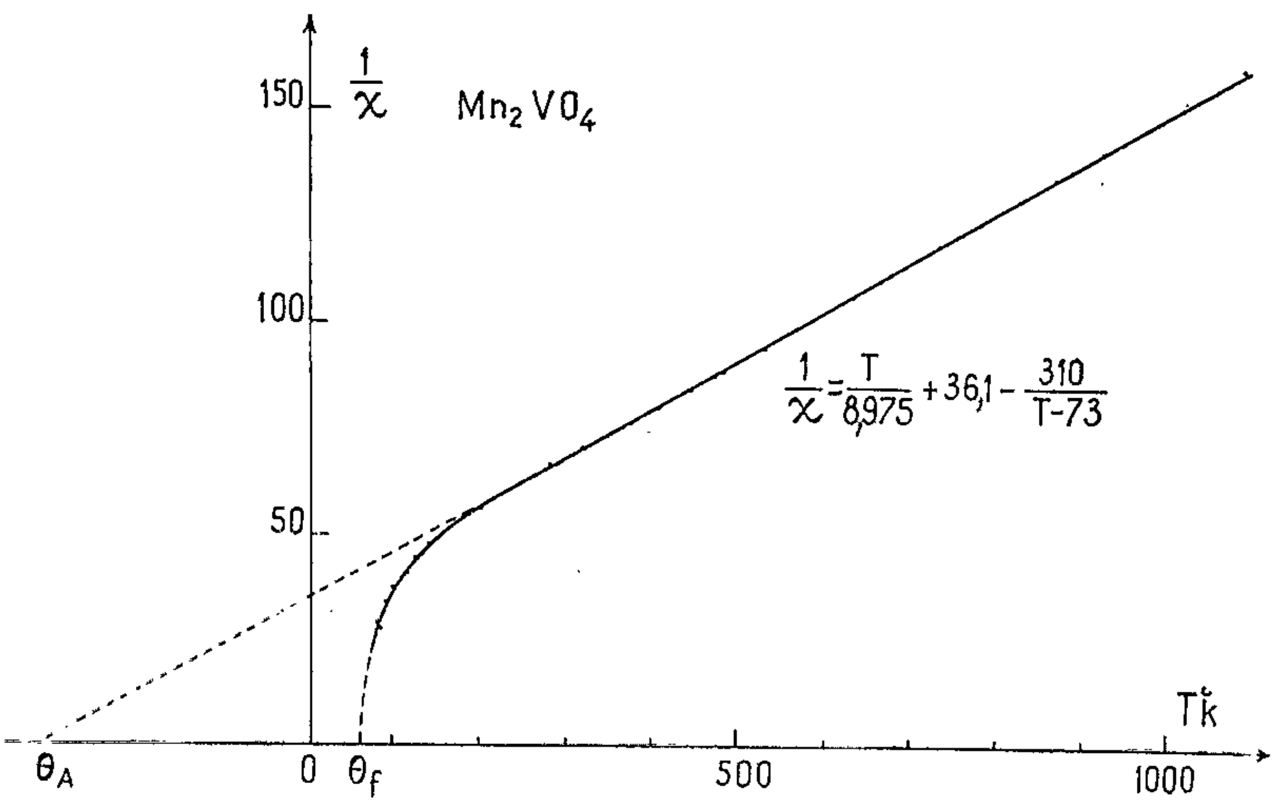
Cette expression vérifie à moins de 1 % l'ensemble de toutes nos mesures expérimentales entre 90 et 1 100°K et ceci pour deux échantillons issus de préparations différentes. L'extrapolation de la courbe à $1/\chi = 0$ permet d'obtenir la valeur de la température θ_f (point de Curie ferrimagnétique) qui est de (62 ± 3)°K : nous nous proposons d'ailleurs de préciser cette valeur ultérieurement. La relation (1) permet de calculer la température de Néel théorique, θ_p, qui est trouvée égale à 80°K. La différence $\theta_p - \theta_f \simeq 18°$ est d'un ordre de grandeur habituellement observé (5). La cristallographie nous a permis de définir les proportions des différents ions dans les deux sous-réseaux A et B. Nous avons dès lors en première approximation et pour simplifier les calculs des coefficients du champ moléculaire n, α, β,

assimilé les ions en A à un ion ayant une constante de Curie résultante C_A et présent en concentration λ, les ions en B à un ion de constante C_B et de concentration μ. Les valeurs de n, α, β ainsi obtenues sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU II.

	1re solution.	2e solution.
n	45	40
α..........................	— 0,81	— 0,21
β..........................	— 0,46	— 0,97
Type d'aimantation (5)..........	Q	V

La valeur de la constante $C = 8{,}975$ permet de lever définitivement le doute, s'il en est encore besoin après l'étude cristallographique, sur la possibilité de l'échange de valence entre le manganèse et le vanadium.



En effet, supposons que l'échange $V^{4+} + Mn^{2+} = Mn^{3+} + V^{3+}$ puisse donner un spinelle du type (3-2) $(Mn^{3+}\ V^{3+}\ Mn^{2+})\ O_4^{2-}$: la constante de Curie calculée en tenant compte des valeurs habituelles attribuées à l'ion Mn^{2+} serait dans ce cas :

$$C_{Mn^{2+}} + C_{Mn^{3+}} + C_{V^{3+}} = 8{,}32,$$

alors que dans l'hypothèse de la présence de V^{4+} et Mn^{2+}, cette constante a pour valeur

$$C_{V^{4+}} + 2\,C_{Mn^{2+}} = 9{,}01.$$

Une aussi faible différence entre la constante de Curie calculée (9,01) et la constante de Curie mesurée (8,975) prouve :

1° que les échantillons présentaient toutes les garanties de pureté désirée, et n'étaient pas oxydés;

2° que l'ion vanadium est bien dans l'état d'oxydation 4, comme le montre sa constante de Curie ($C_{V^{4+}} = 0{,}37 \pm 0{,}04$) qui caractérise un électron célibataire.

(*) Séance du 10 jyin 1963.

(1) RUDORFF et B. REUTER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, B, 253, 1947, p. 194.
(2) M. LENSEN, *Ann. Chem.*, 13e série, 4, 1959, p. 891.
(3) J.-C. BERNIER, P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2351.
(4) J.-C. BERNIER, P. POIX et A. MICHEL, *B. C. S. F.* (sous presse).
(5) M.-L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 12e série, 3, 1948, p. 137.
(6) J.-C. BERNIER, P. POIX et A. MICHEL (inédit).

(Centre d'Étude de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Extraction de l'acide thiocyanique par la méthylisobutylcétone. Application à l'étude de réactions chimiques, à la séparation analytique et à la préparation de solutions d'acide thiocyanique.* Note (*) de Mlle **Suzanne Tribalat**, présentée par M. Georges Champetier.

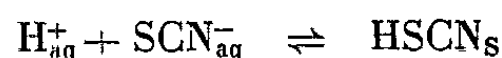
La connaissance d'un équilibre de partage tel que celui de l'acide thiocyanique entre l'eau et la méthylisobutylcétone permet l'étude de réactions chimiques qui font varier la concentration en phase aqueuse des ions participant à cet équilibre. A titre d'exemple, la constante d'acidité du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} a été déterminée : $K_A = (9 \pm 1) . 10^{-2}$ (I = 1,4).

Par extraction, l'acide thiocyanique est quantitativement séparable des ions Cl^- et Br^- et il est facile de préparer des solutions aqueuses d'acide pur.

Nous avons étudié précédemment l'extraction d'un certain nombre d'acides forts par différents solvants peu miscibles à l'eau et mis au point des séparations, principalement celle de l'acide perrhénique présent dans les solutions sulfuriques industrielles de molybdène (IV) ([1]).

Nous allons considérer ici l'extraction de l'acide thiocyanique par la méthylisobutylcétone et montrer, sur cet exemple, comment l'étude des équilibres d'extraction peut conduire à des résultats intéressant des domaines variés de la chimie des solutions.

L'acide thiocyanique est extractible par la méthylisobutylcétone suivant l'équilibre [([1]), ([2]), ([3])] :



$$H^+_{aq} + SCN^-_{aq} \rightleftharpoons HSCN_S$$

$HSCN_S$ symbolise les paires d'ions présentes dans le solvant où le proton est solvaté par l'eau dissoute plus basique que la cétone. La dissociation de ces paires d'ions est négligeable tant que leur concentration est suffisamment élevée ou bien si le solvant contient par ailleurs assez d'ions H^+ ou $S\,CN^-$.

Dans des conditions expérimentales bien déterminées, l'expérience montre qu'on peut définir une constante apparente pour l'équilibre de partage

$$K_{HSCN} = \frac{(HSCN)_S}{(H^+)_{aq}(SCN^-)_{aq}}.$$

Nous avons trouvé pour K des valeurs qui augmentent avec la force ionique, facteur connu comme favorisant l'extraction :

Ainsi par exemple :

$K = 8{,}5 \pm 0{,}3$, $I_{NaCl} = 1$, $SCN^- = Cte = 10^{-3}$ ou 10^{-2} M,
H^+ variable (HCl) de 5.10^{-3} à 5.10^{-1} N;

$K = 11 \pm 0{,}3$, $I_{NaClO_4} = 1{,}5$, $H^+ = Cte \sim 0{,}1$ N ($HClO_4$),
SCN^- variable de 10^{-3} à 0,2 N ([4]);

$K = 14{,}3 \pm 0{,}3$, $I_{NaCl} = 2$, $SCN^- = Cte = 10^{-2}$ M,
H^+ variable (HCl) de 2.10^{-2} à 10^{-1} N.

La connaissance de la constante de partage K dans un milieu donné permet l'étude en solution aqueuse de réactions chimiques qui mettent en jeu, soit les protons H^+, soit les ions $S\,CN^-$.

En effet, considérons une phase aqueuse contenant un accepteur de H^+ ou de $S\,CN^-$, qu'on met en équilibre par agitation avec de la méthylisobutylcétone. La concentration de l'acide thiocyanique présent dans ce solvant sera indicatrice de celle des ions H^+ ou $S\,CN^-$ libres dans la phase aqueuse, si la concentration du deuxième ion ne participant pas à la réaction à étudier, $S\,CN^-$ ou H^+, est déterminée par titrage.

La précision de la méthode est liée à celle du dosage de l'acide thiocyanique, titrable, suivant les concentrations, par la méthode de Volhard ou par colorimétrie des complexes thiocyanate de fer (III). C'est de la limite de sensibilité de ce dernier dosage et aussi de l'extratibilité des thiocyanates métalliques éventuellement présents que dépend la plus petite concentration des ions H^+ ou S CN qu'on peut suivre en phase aqueuse.

On a l'avantage de disposer d'une grandeur indicatrice proportionnelle à la concentration cherchée, ce qui est favorable à l'étude de réactions successives assez peu séparées.

La méthode présente une certaine souplesse : grâce au fait que deux ions de la phase aqueuse participent à l'équilibre de partage, on peut agir sur la concentration de celui qui n'intervient pas dans les équilibres à étudier pour fixer au mieux l'extraction de l'acide thiocyanique.

Extraction de l'acide thiocyanique indicatrice de H^+. — Il est possible, en suivant la concentration des ions H^+, de déterminer la constante d'acidité d'un couple acide-base, en particulier celle d'un couple assez acide, difficile à étudier par mesures de pH.

Nous avons ainsi déterminé la constante apparente du couple $H\,SO_4^-/SO_4^{2-}$ à force ionique ajustée à $1,4 \pm 0,1$ par approximations successives pour des mélanges acide sulfurique 5.10^{-2} à 7.10^{-1} M et sulfate acide de sodium 1 à 0,3 M. La constante apparente K_{HSCN} n'a pas été obtenue par étalonnage préalable, car elle se trouve modifiée par le milieu sulfate. Elle a donc été calculée, en même temps que la constante de dissociation de $H\,SO_4^-$, par approximations successives :

$$K_{HSCN} = 17 \pm 0,5, \quad K_A = (9 \pm 1).10^{-2}, \quad \text{soit} \quad pK_A = 1,05, \quad I = 1,4 \pm 0,1,$$

valeur en bon accord avec les données bibliographiques ([5]).

Cette valeur de K_A a été contrôlée par des mesures du pH de solutions tampon $H\,SO_4^-/SO_4^{2-}$ avec une électrode de verre. A partir de ces mesures, nous avons calculé $K_A = (8 \pm 1).10^{-2}$.

Extraction de l'acide thiocyanique indicatrice de $S\,CN^-$. — Ce cas est le plus intéressant : le dosage de l'acide thiocyanique extrait permet de connaître la

concentration des ions SCN^- libres dans une solution aqueuse contenant un accepteur de ces ions, donc d'étudier la formation de complexes thiocyanate successifs, à condition que ces complexes soient assez peu extraits eux-mêmes par le solvant.

Enfin, au moyen de l'extraction de l'acide thiocyanique, on peut encore considérer des réactions qui provoquent indirectement un changement de concentration des ions H^+ ou SCN^- : ainsi une étude des complexes chlorure peut suivre celle des complexes thiocyanate d'un cation donné.

Des exemples d'application de cette méthode à l'étude de complexes seront publiés par ailleurs. Malgré des difficultés liées à la variation de K_{HSCN} avec la concentration des ions SCN^- dans certaines conditions, nous avons obtenu une bonne précision (4).

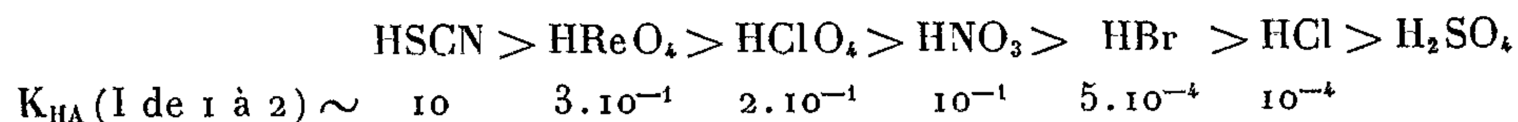
Dans un autre domaine, nous avons montré que la connaissance de l'équilibre de partage d'un acide tel que HSCN constitue une donnée dont dépend la prévision et le classement des réactions chimiques de l'acide dans le solvant considéré (6).

Séparation analytique de l'acide thiocyanique. Séparation thiocyanate-halogénures. — Le rapport de partage : $(\text{thiocyanate})_S/(\text{thiocyanate})_{aq}$, fonction de l'acidité et de la force ionique, est environ 25 en milieu H_2SO_4 1,3 M, 14 en milieu H_2SO_4 1 M. Il a aussi sensiblement cette dernière valeur en milieu HCl 1 M + NaCl 1 M, de même en milieu HCl 1 M + HSO_4Na 0,8 M, mais il n'est plus que 8 en milieu HCl 1 M, et 4 en milieu H_2SO_4 0,5 M. Par une double extraction en milieu suffisamment acide, on peut donc séparer le thiocyanate à moins de 1 % près.

Les rapports de partage pour les acides chlorhydrique et bromhydrique sont au contraire très faibles : 3.10^{-4} pour HCl 2M et 10^{-3} pour HBr 2M. L'acide iodhydrique est lui aussi très peu extrait, mais l'oxydation photochimique de l'iodure provoque l'apparition d'iode soluble dans le solvant organique.

Il est donc possible, par extraction avec la méthylisobutylcétone, de séparer le thiocyanate de grandes quantités d'ions Cl^- ou Br^-. Ainsi du thiocyanate 10^{-2} M, après une double extraction en milieu HCl ou HBr 1 M, est retrouvé quantitativement exempt d'halogénure dans le solvant.

Voici l'ordre d'extractibilité décroissante que nous avons trouvé pour quelques acides :



	HSCN >	$HReO_4$ >	$HClO_4$ >	HNO_3 >	HBr >	HCl >	H_2SO_4
K_{HA} (I de 1 à 2) ∼	10	3.10^{-1}	2.10^{-1}	10^{-1}	5.10^{-4}	10^{-4}	

Préparation de solutions d'acide thiocyanique pur. — Parmi les acides usuels, l'acide sulfurique est le moins extractible. Les coefficients d'extraction sont si faibles que nous n'avons pas pu les déterminer. C'est donc lui qu'il convient de choisir comme donneur d'ions H^+ pour préparer des solutions d'acide thiocyanique pur : par extraction d'une solution sulfurique

M/10 à M de thiocyanate alcalin peu extractible (Na S CN par exemple), on obtient une solution cétonique d'acide thiocyanique. Un lavage à l'eau fait ensuite passer l'acide dans la phase aqueuse, en proportion correspondant à une constante apparente d'extraction de l'ordre de 10.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) S. TRIBALAT, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 642, et F. P. n° 1.092.284; U. S. P. n° 2.855.274, 1954.

(2) D. DELAFOSSE, *Thèse*, Paris, 1956.

(3) S. TRIBALAT et C. ZELLER, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2041.

(4) S. TRIBALAT et J. M. CALDERO (à paraître).

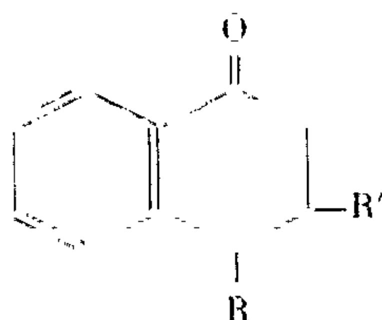
(5) *Stability Constants*, The Chemical Society, Londres, 1958.

(6) S. TRIBALAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1531.

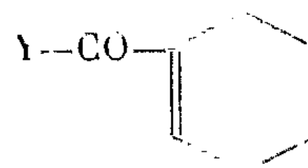
(*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des chrysènes mono- et diméthylés sur les régions* K_1 *et* K_2. Note (*) de Mme **Denise Cagniant**, présentée par M. Marcel Delépine.

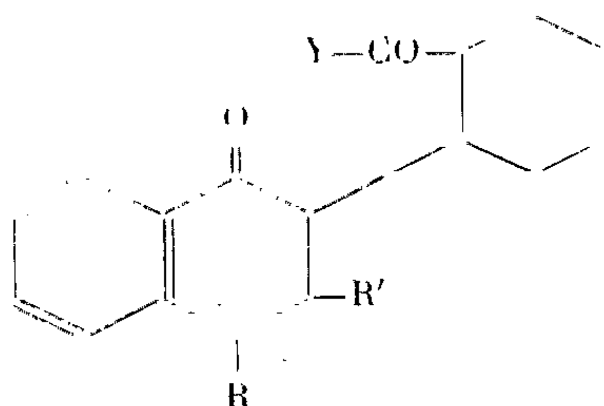
Nous décrivons ici la synthèse de quelques méthylchrysènes à partir des composés cétoniques résultant de la condensation des α-tétralones appropriées avec les alcanoylcyclohexène-1. Nous avons indiqué précédemment (¹) le mécanisme de cette réaction.



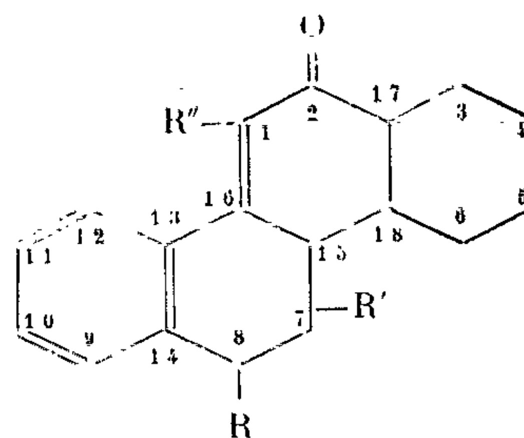
(I) R = R' = H
(II) R = H, R' = CH_3
(III) R = CH_3, R' = H
(IV) R = R' = CH_3



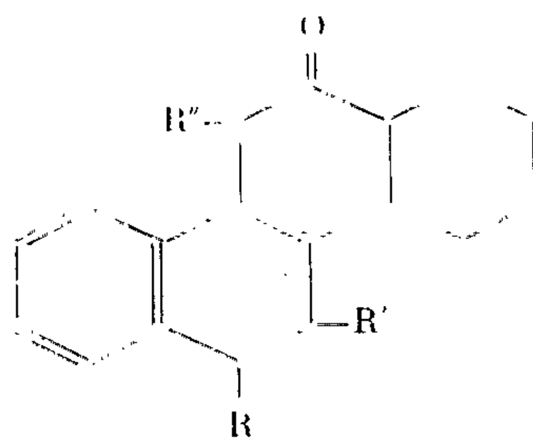
(V) Y = CH_3
(VI) Y = C_2H_5
(VII) Y = $CH(CH_3)_2$



(VIII) R = R' = H, Y = C_2H_5
(IX) R = R' = H, Y = $CH(CH_3)_2$



(X) R = R' = R'' = H
(XI) R = H, R' = R'' = CH_3
(XII) R = R'' = CH_3, R' = H
(XIII) R = CH_3, R' = R'' = H

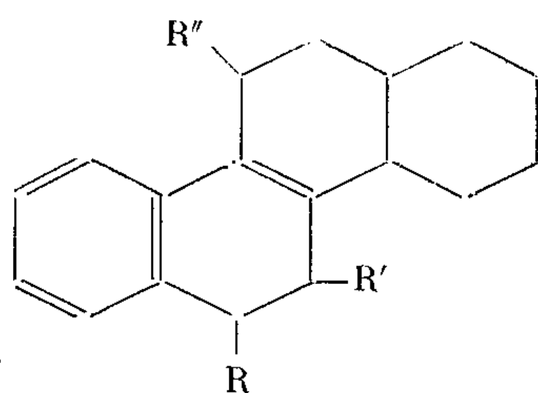


(XIV) R = R' = H, R'' = $(CH_3)_2$
(XV) R = R' = CH_3, R'' = H

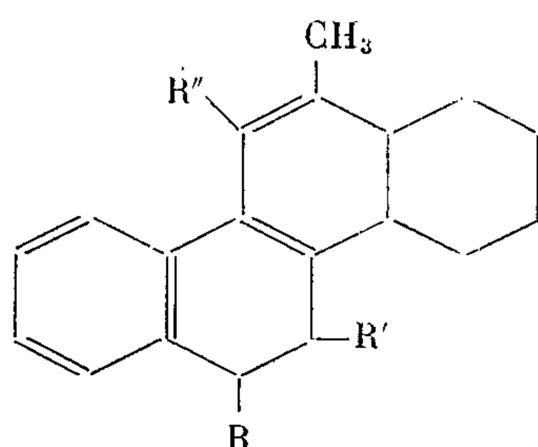
1. Synthèse des monométhyl-1 ou 2 chrysènes. — La réduction de la cétone (VIII) (¹) s'accompagne d'une réaction de cyclisation et conduit au méthyl-1 décahydrochrysène (XVI). Par déshydrogénation on obtient le méthyl-1 chrysène (XXV), déjà connu (²). De même, à partir de la cétone conjuguée (XIII), on obtient le méthyl-8 décahydrochrysène (XX) puis le méthyl-2 chrysène (XXVI) (³). Ce dernier est aussi obtenu à partir de la cétone (X) [(¹), (⁴)], par réaction de Grignard, isolement

de l'hydrocarbure (XXII) et déshydrogénation. Par contre, la déshydrogénation du diméthyl-1.1 décahydrochrysène (XVII), provenant de la réduction des cétones (IX) et (XIV) [1], conduit à l'isopropyl-9 benzo-1.2 fluorène (XXXI).

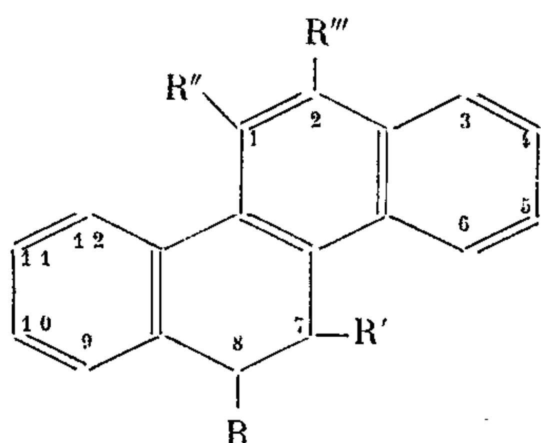
2. Synthèse du diméthyl-1.7 chrysène (XXVII). — (II) condensé avec (VI) donne la cétone conjuguée (XI). Après réduction en diméthyl-1.7 décahydrochrysène (XVIII) et déshydrogénation, on obtient (XXVII) non encore décrit.



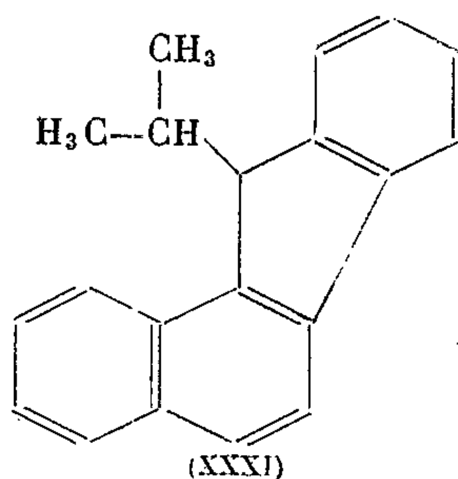
(XVI) R = R′ = H, R″ = CH_3
(XVII) R = R′ = H, R″ = $(CH_3)_2$
(XVIII) R = H, R′ = R″ = CH_3
(XIX) R = R″ = CH_3, R′ = H
(XX) R = CH_3, R′ = R″ = H
(XXI) R = R′ = CH_3, R″ = H



(XXII) R = R′ = R″ = H
(XXIII) R = R′ = H, R″ = CH_3
(XXIV) R = CH_3, R′ = R″ = H



(XXV) R = R′ = R‴ = H, R″ = CH_3
(XXVI) R = R′ = R″ = H, R‴ = CH_3
(XXVII) R = R‴ = H, R′ = R″ = CH_3
(XXVIII) R = R″ = CH_3, R′ = R‴ = H
(XXIX) R = R‴ = CH_3, R′ = R″ = H
(XXX) R = R′ = CH_3, R″ = R‴ = H



(XXXI)

3. Synthèse du diméthyl-1.8 chrysène (XXVIII). — (III) condensé avec (VI) conduit à la cétone conjuguée (XII). Après réduction en diméthyl-1.8 décahydrochrysène (XIX) et déshydrogénation, on obtient l'hydrocarbure (XXVIII) non encore signalé.

4. Synthèse du diméthyl-2.8 chrysène (XXIX). — L'hydrocarbure (XXIV), résultat de la réaction de Grignard sur la cétone (XIII), est déshydrogéné en diméthyl-2.8 chrysène (XXIX), déjà connu ([5]).

5. Synthèse du diméthyl-1.2 chrysène (XXX). — La déshydrogénation soit de l'hydrocarbure (XXI), soit de l'hydrocarbure (XXIII), se fait avec clivage partiel des radicaux méthyles et le produit obtenu est un mélange de diméthyl-1.2 chrysène (XXX) déjà connu [([2b]), ([6])], et, respectivement de méthyl-1 et -2 chrysènes.

1. Description des corps obtenus :

Céto-2 méthyl-8 décahydro-2.3.4.5.6.7.8.15.17.18 chrysène (XIII) $C_{19}H_{22}O$: cristaux incolores (alcool) F 144°. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{25}H_{26}O_4N_4$, F_{inst} 187° (alcool-benzène).

Céto-2 diméthyl-1.8 décahydro-2.3.4.5.6.7.8.15.17.18 chrysène (XII) $C_{20}H_{24}O$: aiguilles incolores, F 139-151° (alcool, six recristallisations). Ce point de fusion indique un mélange d'isomères.

Céto-2 diméthyl-1.7 décahydro-2.3.4.5.6.7.8.15.17.18 chrysène (XI) : $C_{20}H_{24}O$: paillettes incolores, F 106° (alcool). *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{26}H_{28}O_4N_4$, F_{inst} 248°.

Céto-2 diméthyl-7.8 décahydro-1.2.3.4.5.6.7.8.17.18 chrysène (XV) : n'a pu être obtenu sous forme cristallisée.

2. Décahydrochrysènes correspondants : Ce sont tous des liquides visqueux faiblement colorés, $É_2$ 167-170°.

3. Octahydrochrysènes, obtenus par réaction de Grignard :

Méthyl-2 octahydrochrysène $C_{19}H_{22}$ (XXII) : F 116,5-117° (alcool).

Diméthyl-2.8 octahydrochrysène $C_{20}H_{24}$ (XXIV) : F 85° (alcool).

Diméthyl-1.2 octahydrochrysène $C_{20}H_{24}$ (XXIII) : obtenu sous forme d'huile $É_2$ 168°, à côté d'un produit cristallisé F 160° (benzène) auquel nous attribuons la structure de l'alcool intermédiaire : *diméthyl-1.2 dihydroxy-2.16 dodécahydrochrysène* $C_{20}H_{28}O_2$.

4. Chrysènes :

Méthyl-1 chrysène (XXV) $C_{19}H_{14}$: paillettes incolores (alcool), F 117° [F 118° ([2])]. *Complexe avec la trinitro-2.4.7* fluorénone $C_{32}H_{19}O_7N_3$, F_{inst} 232,5 [234° ([7])], rouge orangé (alcool absolu).

Méthyl-2 chrysène (XXVI) $C_{19}H_{14}$: aiguilles incolores (alcool), F 160° [160° ([3])]. *Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone* $C_{32}H_{19}O_7N_3$, F_{inst} 252° [252° ([7])].

Diméthyl-1.7 chrysène (XXVII) $C_{20}H_{16}$, aiguilles incolores (alcool), F 121-122°. *Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone* $C_{33}H_{21}O_7N_3$, F_{inst} 208° (alcool absolu).

Diméthyl-1.8 chrysène (XXVIII) $C_{20}H_{16}$: aiguilles incolores (alcool), F 113°. *Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone* $C_{33}H_{21}O_7N_3$, F_{inst} 233°.

Diméthyl-2.8 *chrysène* (XXIX) $C_{20}H_{16}$: aiguilles incolores (alcool, F_{inst} 238° [238° ([5])]. *Complexe avec la trinitro*-2.4.7 *fluorénone* $C_{33}H_{21}O_7N_3$, F_{inst} 271° (alcool absolu).

Isopropyl-9 *benzo*-1.2 *fluorène* (XXXI) $C_{20}H_{18}$: fines aiguilles incolores (alcool), F 105°.

(*) Séance du 17 juin 1963.

([1]) D. CAGNIANT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4674.
([2]) *a*. W. E. BACHMANN et R. O. EDGERTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2550. — *b*. M. S. NEWMAN, *Ibid.*, 62, 1940, p. 870. — *c*. L. F. FIESER et L. M. JOSHEL, *Ibid.*, 62, 1940, p. 1211.
([3]) *a*. W. E. JONES et G. R. RAMAGE, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1853. — *b*. L. F. FIESER, L. M. JOSHEL et A. SELIGMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2134. — *c*. M. S. NEWMAN, *Ibid.*, 60, 1938, p. 2947. — *d*. C. S. MARVEL, D. E. PEARSON et L. A. PATTERSON, *Ibid.*, 62, 1940, p. 2659. — *e*. V. S. GAIND, M. C. VASHIST et S. M. MUKHERJI, *Current Sci.*, 24, 1955, p. 373.
([4]) D. A. PEAK et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 759.
([5]) H. J. LEWIS, G. R. RAMAGE et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1412.
([6]) C. L. HEWETT, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 293.
([7]) M. ORCHIN et E. O. WOOLFOLK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1727.

(*Laboratoire des hydrocarbures*, 2, *rue Boussingault*, *Strasbourg*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Fries. Activités catalytiques comparées du chlorure d'aluminium et du tétrachlorure de titane.* Note (*) de MM. **François Krausz** et **Robert Martin**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'emploi du tétrachlorure de titane favorise la formation des orthohydroxycétones dans la plupart des cas examinés.

Pour effectuer la transposition de Fries, plusieurs catalyseurs ont été expérimentés dès le début. Nous pouvons citer le chlorure de zinc, le chlorure ferrique, le chlorure d'aluminium. L'emploi de ce dernier est particulièrement répandu. D'autres catalyseurs ont été utilisés depuis, comme le $TiCl_4$ (1), $SnCl_4$ [(1), (2)], BF_3 (3), FH (4), et d'autres encore.

D'Ans et Zimmer (1) ont fait l'étude de l'action des trois catalyseurs $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, sur l'acétate de l'α-naphtyle. Ils ont constaté que, dans des conditions identiques, le $TiCl_4$ permet d'obtenir beaucoup plus d'orthoacyle-naphtol que le chlorure d'aluminium.

Il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude comparée des deux catalyseurs $AlCl_3$ et $TiCl_4$ sur quelques esters propioniques et acétiques du phénol, des crésols, des xylénols et de quelques chlorophénols sans solvant, dans les conditions expérimentales décrites par d'Ans et Zimmer.

Nous résumons les résultats dans le tableau suivant. Les rendements sont comptés par rapport à l'ester mis en œuvre, sans tenir compte de la fraction récupérée. Une partie généralement faible est perdue sous forme de goudron.

Le rapport des isomères ortho et para est déterminé par une séparation effective qui est facile du fait que les orthohydroxycétones sont entraînables à la vapeur d'eau. L'effet directeur ortho du tétrachlorure de titane était particulièrement important.

Comme on le voit, la température est un facteur de réaction très important, avec les deux catalyseurs. Son augmentation favorise la formation du dérivé ortho. L'augmentation de la durée de la réaction dirige le phénomène dans le même sens, augmente le rapport ortho/para, avec les deux catalyseurs, toutefois ce rapport est plus élevé avec le $TiCl_4$, comme nous l'avons constaté en effectuant la transposition du propionate de phényle à 50°, avec une durée de réaction de 3 et 10 h.

Un autre facteur important de l'orientation de la transposition de Fries est l'état de substitution du noyau benzénique. Auwers et Mauss (5) ont déjà fait remarquer que les esters des phénols ayant un groupe —CH_3 en méta, conduisent, avec une aisance particulière, à l'orthoacyle-phénol. Nos constatations sont du même ordre. Le $TiCl_4$ accentue encore ce phénomène.

Ester mis en œuvre.	Conditions expérimentales.	Catalyseurs.	Acyl-6 (ortho) (%).	Acyl-4 (para) (%).	Rapport $\frac{Ortho}{Para}$.
Propionate de phényle.	6 jours à température ordinaire	$AlCl_3$	18	21	0,857
		$TiCl_4$	27	1	27
	3 h à 50°	$AlCl_3$	16	52	0,307
		$TiCl_4$	15	22	0,681
	10 » 50	$AlCl_3$	29,7	60,4	0,491
		$TiCl_4$	30	39	0,769
Propionate de métacrésyle.	3 » 50	$AlCl_3$	25	21	1,190
		$TiCl_4$	42,1	2,6	16,192
	7 » 100	$AlCl_3$	71	12	5,916
		$TiCl_4$	95,7	–	Rendement presque quantitatif en ortho
Acétate de diméthyl-2.3 phényle.	3 » 50	$AlCl_3$	34,7	11,9	2,9
		$TiCl_4$	41,4	4.65	8,9
	2 » 100	$AlCl_3$	53,5	17,4	3,0
		$TiCl_4$	60,4	6,1	9,9
Propionate de diméthyl-2.3 phényle.	3 » 50	$AlCl_3$	37,3	9,6	3,9
		$TiCl_4$	83,7	3	27,9
	2 » 100	$AlCl_3$	55,7	7,9	7,0
		$TiCl_4$	82,1	3	27,1
Propionate de diméthyl-2.4 phényle.	7 » 100	$AlCl_3$	63	–	–
		$TiCl_4$	86,4	–	–
Propionate de diméthyl-3.5 phényle.	3 » 50	$AlCl_3$	61	–	–
		$TiCl_4$	79	–	–

En étudiant la transposition des propionates des trois monochlorophénols, on constate que le $TiCl_4$ donne de moins bons résultats globaux que le chlorure d'aluminium. Cependant, dans les trois cas, le $TiCl_4$ conduit exclusivement aux dérivés ortho et notamment avec le propionate de chloro-2 phényle, seul $TiCl_4$ conduit à ce dérivé, c'est-à-dire au propionyl-6 chloro-2 phénol.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) *a.* D'Ans et Zimmer, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 585; *b.* Cullinane et Edwards *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3016.

(2) Ralston, Segebrecht et Corkle, *J. Org. Chem.*, 7, 1942, p. 522.

(3) Tarbell et Fanta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2169.

(4) Dann et Mylius, *Ann.*, 587, 1954, p. 1.

(5) Auwers et Mauss, *Ann.*, 460, 1928, p. 261.

(*Société P. C. A. S., Paris* et *Alcasynthèse, Massy, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides séco-doisynolique et séco-mono-déshydrodoisynolique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Dubois**, **Alain Horeau** et **Henri Kagan**, présentée par M. Marcel Delépine.

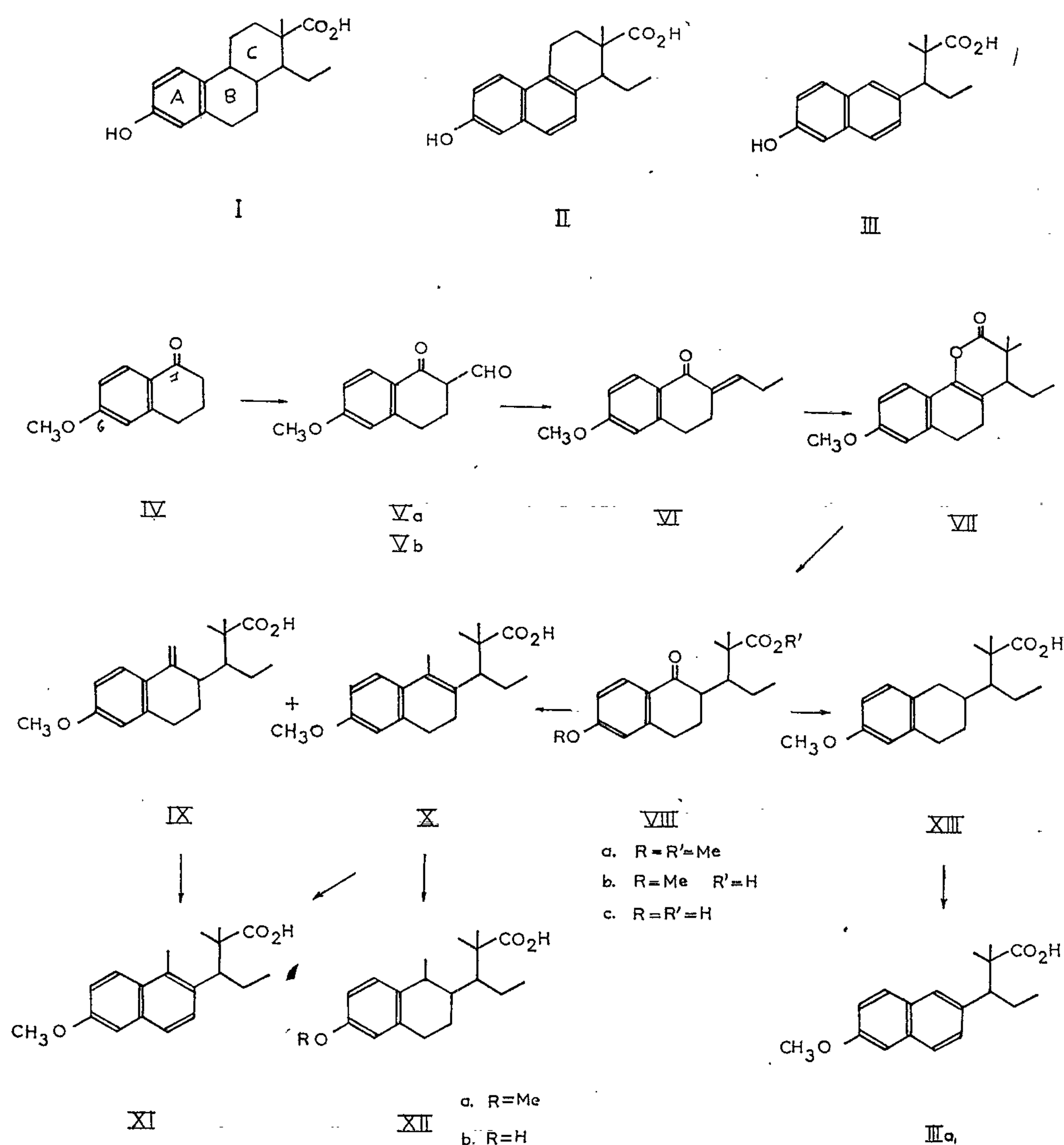
La synthèse d'acides de la série doisynolique possédant le noyau C ouvert a été effectuée à partir de la méthoxy-6 tétralone-1, l'étape importante étant une addition 1-4 du réactif de Reformatzky sur la propylidène-2 méthoxy-6 tétralone-1.

La grande activité [1] œstrogène des acides doisynolique (I) et bisdéhydrodoisynolique (II) d'une part, et de l'acide allénolique (III) [2] de l'autre, nous a incités à préparer la série intermédiaire dérivant de (I) par ouverture du noyau C.

La méthoxy-6 tétralone-1 (IV) a été formylée en présence d'hydrure de sodium; la formyl-2 méthoxy-6 tétralone-1 (V) ainsi obtenue avec un rendement quantitatif se présente sous deux formes, l'une, F 65°, correspondant au corps décrit dans la littérature [3] (pas de OH dans l'infrarouge), et l'autre, F 94° (OH associé visible dans l'infrarouge), en dérivant par transformation spontanée au bout de quelques jours. On repasse de la forme F 94° à la forme F 65° par dissolution dans la soude et acidification. La formyl-tétralone [(V *a*) ou (V *b*)] est traitée par 1,2 mole de bromure d'éthylmagnésium, dans l'éther : on obtient avec 84 % de rendement la propylidène-2 tétralone (VI) ($\acute{E}_{0,5}$ 150°). Celle-ci, base de départ éventuelle pour une synthèse de l'acide doisynolique (I) lui-même, donne difficilement la réaction de Michael avec divers donneurs usuels, mais réagit très facilement en solution tétrahydrofurannique avec l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle, en présence de zinc ou de magnésium, avec fixation 1-4 du réactif de Reformatzky. On isole une lactone d'énol (VII) (F 140-142°, Rdt 70 %), qui peut être transformée, soit en un acide (VIII *b*) (F 162-163°) par saponification dans le méthoxyéthanol [acide-phénol correspondant (VIII *c*), F 197-198°], soit en ester (VIII *a*) par action du méthylate de sodium. Ces deux transformations fournissent chacune un seul isomère. Le méthyllithium réagit sur le cétoester (VIII *a*) pour donner après saponification un mélange (Rdt 50 %) d'acides éthyléniques séparables par chromatographie : (X) (F 119-120°, λ_{max} 274 mμ, ε 14 800) et (IX) (F 98-99°, λ_{max} 226 mμ; ε 7 500; λ_{max} 276 et 282 mμ; ε 1 500).

Dans cette réaction, la fonction cétone, désactivée par le groupe méthoxy en 6 n'est que légèrement plus réactive que la fonction ester vis-à-vis du lithien et il est nécessaire de se limiter à la quantité théorique de l'organométallique.

La double liaison de l'acide (X) est difficile à saturer, mais l'hydrogénation sous pression (50 atm), en présence de palladium, conduit à l'acide saturé (XII *a*) (F 129-130°, λ_{max} 286 mμ; ε 1 700; λ_{max} 279 mμ; ε 1 850) ([4]), phénol correspondant (XII *b*) (F 120-121°, puis F 188-189°). L'aromatisation du mélange des acides éthyléniques (X) et (IX) permet de préparer avec un bon rendement l'acide aromatique (XI), déjà obtenu au laboratoire par une autre méthode ([5]).



Le cétoacide (VIII *b*) a été dédoublé par son sel de cinchonidine, et l'antipode lévogyre (F 158-159°, $[\alpha]_D$ — 28°,5) a été transformé en acide allénolique (III *a*) ([6]) dextrogyre (R) par hydrogénolyse de la fonction cétone, en présence de palladium et d'acide perchlorique, suivie de l'aromatisation du noyau B de (XIII) déjà connu ([7]). L'acide (VIII *b*) lévogyre et les acides en dérivant ont donc la configuration (R) pour le carbone 14

(numérotation des stéroïdes). L'action du méthyllithium a permis d'isoler l'acide éthylénique (IX) (F 128-129°, $[\alpha]_D + 70°$).

Ces composés, dont la stéréochimie sera précisée, sont en cours d'essais biologiques.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) K. MIESCHER, *Chem. Rev.*, 43, 1948, p. 367.

(2) A. HOREAU, J. JACQUES et R. COURRIER, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 159.

(3) D. K. BANERJEE, S. CHATTERJEE, C. N. PILLAI et W. V. BHATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3769.

(4) L'un des trois autres racémiques possibles a été préparé au Laboratoire par une toute autre méthode par M. Malzieu (résultats inédits).

(5) J. LEMATRE (sous presse).

(6) A. HOREAU et R. GAY, *Tetrahedron*, 7, 1959, p. 90.

(7) K. MIESCHER, *Helv. Chem. Acta*, 31, 1948, p. 1846.

(Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.)

GÉOLOGIE. — *Le contact frontal du Subbétique au Sud du Rio Segura (région de Calasparra, province de Murcie, Espagne).* Note (*) de M. **Jacques Paquet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le charriage du Subbétique sur l'autochtone prébétique dans la région de Calasparra, défini jadis par P. Fallot au Nord du Rio Segura, s'étend en réalité au Sud de ce fleuve. On suit le front de chevauchement de façon continue, de Caravaca vers l'Ouest de Cieza, soit sur plus de 40 km. L'analyse des séries stratigraphiques hétéropiques des différentes unités confirme et précise l'importance du charriage subbétique, accident majeur du Sud de l'Espagne.

Le front du Subbétique a pu être défini jusqu'à présent ([1]) entre Caravaca et Calasparra. Il marque, en effet, une limite tectonique nette entre le Subbétique, où le Mésozoïque et le Nummulitique montrent des faciès pélagiques, et le Prébétique, où les faciès des mêmes ensembles sont néritiques. Une unité intermédiaire à faciès mixtes, découverte récemment ([2]), souligne le passage entre ces deux vastes domaines paléogéographiques. A l'Est de Calasparra, on considérait que le front de charriage disparaissait au Nord de la Sierra del Molino sous une couverture de terrains post-orogéniques du Néogène récent. Une étude précise de la zone de Calasparra m'a permis de rectifier ces premières données.

1. La série stratigraphique du Prébétique *sensu stricto*. — Au Nord de Calasparra, le Prébétique est plissé en anticlinaux à flancs sud très redressés et à flancs nord beaucoup plus doux. Ces plissements s'atténuent progressivement aux confins des provinces de Murcie et d'Albacete. La série stratigraphique du Prébétique se rapproche, à quelques variantes près, de celle qui a été définie dans la région de Moratalla, à 15 km à l'Ouest de Calasparra [([1]), ([3])]. Elle comprend un Crétacé inférieur calcaire (en voie de dolomitisation) suivi d'assises continentales de faciès wealdien (sables bigarrés et argiles rouges). Vient ensuite un ensemble dolomitique avec, à sa base, des niveaux calcaréo-dolomitiques à Orbitolines cénomaniennes. Au Nord-Est de Calasparra, dans la Sierra del Puerto, ces dolomies, blanchâtres et bien litées à leur sommet, sont suivies de calcaires oolithiques et graveleux, en voie de dolomitisation, avec « fantômes » de *Globotruncana*. Au Nord et au Sud de la Sierra del Puerto, ce Crétacé est recouvert en transgression par une série « post-nappe » débutant par des conglomérats rougeâtres suivis de marnes blanches du Miocène supérieur.

La série nummulitique et burdigalienne liée à ce Prébétique s'observe à l'Ouest de Calasparra dans les Sierras de los Falcones, de los Lobos et del Algaidon. L'Éocène moyen et supérieur est représenté par des calcaires à Alvéolines, des marnes vertes, des grès calcareux roux et des niveaux conglomératiques. L'Oligocène, surmontant l'Éocène sans discordance apparente, est constitué de marnes et de sables rouges continentaux

admettant des niveaux de calcaire lacustre à Gastéropodes. Vient ensuite une dalle de calcaire à Amphistégines et à Lithothamniées (Miocène inférieur ?) surmontée de niveaux « molassiques ». Localement on observe, au-dessus des bancs à Amphistégines des récifs de Lithothamniées riches en Pectinidés (Burdigalien *p. p.* ?).

Cette série tertiaire, caractérisée par des faciès détritiques et continentaux, constitue la prolongation orientale de celle de Moratalla [(1), (3)].

2. La série stratigraphique du Prébétique de la Sierra del Molino. — Attribuée au Subbétique par P. Fallot, cette zone est en réalité d'appartenance prébétique. Si la partie septentrionale crétacée de la Sierra del Molino montre une structure anticlinale simple et constitue la réapparition, au Sud d'un synclinal rempli de marnes blanches néogènes, du Prébétique plus septentrional, on doit en séparer tectoniquement une série tertiaire bordant au Sud cette Sierra.

a. L'anticlinal del Molino. — Le Crétacé inférieur (ravin del Garganton) est sous le faciès d'Utrillas, c'est-à-dire sous forme de conglomérats bréchoïdes à la base, de marnes saumâtres bariolées, à gypse et à lignite, alternant avec des bancs de grès roux dolomitiques à *Ostræa*, *Exogyra*, *Cerithium.* Intercalée dans la partie inférieure de cette formation s'observe un niveau à Orbitolines. Vient ensuite un ensemble de grès roux et de sables blancs et roux (Crétacé moyen *p. p.*) suivi de dolomies grises à patine sombre, comportant à leur base un horizon d'Orbitolines gréseuses. Au niveau du cañon du Rio Quipar, des microconglomérats plus ou moins grossiers de l'Oligocène supérieur-Miocène inférieur (?) reposent directement sur le Crétacé dolomitique, sans trace d'Éocène.

Au Nord de la Sierra del Molino, en discordance nette sur les formations précédentes, se développent d'importants conglomérats à très gros éléments dolomitiques et calcaires suivis de calcaires marno-gréseux roux à débris et de marnes gris blanc néogènes.

b. Unité sud de la Sierra del Molino. — Cette unité tertiaire en série renversée repose sur les terrains de l'anticlinal de la Sierra del Molino. L'Éocène moyen et supérieur montre stratigraphiquement de bas en haut des calcaires gréseux roux à grandes Nummulites (*Nummulites millecaput*), des sables blancs, des marnes rouges, des calcaires à Alvéolines et des calcaires blancs. A l'Oligocène peuvent être attribuées des marnes rouges continentales. Sur ce Nummulitique vient une barre de calcaire à Amphistégines et Lithothamniées suivie de calcaires marno-gréseux à débris et de marnes grises du Miocène inférieur (Burdigalien *p. p.* ?). Ces termes sont affectés par les contacts anormaux majeurs.

3. La série stratigraphique du Subbétique. — *a. Le Trias.* — Sur ou contre le Prébétique défini ci-dessus repose, de la Sierra de San Miguel au ravin del Garganton, le Trias qui se divise en trois ensembles : un Trias inférieur (Werfénien ?) gréseux rouge lie-de-vin avec quelques passées de marnes à gypse, un Muschelkalk calcaire souvent réduit en

épaisseur par étirement et un Keuper marno-gypseux constitué de marnes bigarrées à gypse, de cargneules, de dolomies et de dolérites.

b. La série de l'unité de los Rameles. — Il s'agit d'une série crétacée et éocène d'affinités subbétiques apparaissant au milieu du Trias subbétique; sa position par rapport à ce dernier est difficile à préciser : nous examinerons ce problème plus loin. Sur le Crétacé inférieur et moyen formé de marnes gris bleu repose le Crétacé supérieur constitué de bas en haut par des calcaires marno-gréseux et des marnes grises (Cénomanien) suivi de calcaires marneux blancs à *Globotruncana* et de conglomérats calcaires (Turonien ?), de calcaires à silex, de calcaires marneux blancs et de marnes rouges (Sénonien). A cet ensemble crétacé font suite en continuité des marnes vertes avec des lits de marnes rouge saumon représentant le Paléocène. Vient ensuite une série assez puissante constituée de marnes vertes, de grès roux en plaquettes, de calcaires marneux blancs parfois silicifiés et de calcaires compacts à Nummulites, Discocyclines et Assilines, les marnes étant plus abondantes à la base. La série éocène s'arrête à ce niveau. Au Sud de los Rameles repose en discordance nette à la fois sur les termes nummulitiques et sur le Trias environnant des marnes gris blanc comportant à leur base un conglomérat à *Ostræa crassissima* (Miocène supérieur).

4. INTERPRÉTATIONS STRUCTURALES ET PALÉOGÉOGRAPHIQUES. — Notre étude a permis de localiser à l'Est de Calasparra le front de charriage subbétique, jusqu'ici mal situé. Nous distinguons donc du Nord vers le Sud :

a. La zone prébétique s. s., prolongation orientale du secteur de Moratalla, caractérisée, au Crétacé et au Nummulitique, par ses faciès continentaux ou néritiques;

b. Le Prébétique méridional, dans l'anticlinal de la Sierra del Molino, caractérisé également par des faciès néritiques et continentaux (Crétacé inférieur-Barrémien à faciès d'Utrillas, Crétacé moyen gréseux et dolomitique);

c. L'unité sud de la Sierra del Molino, essentiellement constituée par une série nummulitique et en position renversée. Elle peut être considérée, soit comme la couverture décollée d'un Prébétique plus méridional encore, soit comme une unité intermédiaire d'origine plus interne traînée à l'avant sous le Trias subbétique.

d. Au Sud-Ouest de Calasparra cette dernière unité disparaît. Elle est remplacée par un ensemble particulier, l'*unité de la Puerta*, dont j'ai analysé [3] les faciès intermédiaires entre ceux du Prébétique au Nord et ceux du Subbétique au Sud. J'ai pu la suivre jusqu'à l'extrémité ouest de la Sierra de San Miguel, à l'Ouest de Calasparra.

e. Le Trias subbétique et l'unité de los Rameles. — Le contact frontal du Subbétique, de Caravaca à Calasparra et vers Cieza, est toujours caractérisé par la superposition du Trias, soit sur l'unité intermédiaire de

la Puerta soit sur les diverses unités prébétiques. C'est ainsi qu'au Sud de la Sierra del Molino, le Trias repose sur l'unité sud de la Sierra del Molino. Quant à l'unité de los Rameles, elle se place cartographiquement à quelques centaines de mètres au Sud du contact précédent, au milieu du Trias subbétique. Si l'on ne considère que les contacts observables, l'unité de los Rameles est située *sous le Trias*; elle apparaîtrait donc en fenêtre. On pourrait donc admettre que cette unité se place sous le Trias base de la nappe subbétique et qu'elle a donc valeur d'unité intermédiaire. Une deuxième hypothèse, tenant compte des faciès de l'unité de los Rameles, tendrait à affirmer sa nature subbétique, c'est-à-dire tendrait à la voir emballée dans le Trias. Il s'agirait d'une nappe subbétique inférieure se plaçant tectoniquement sous le Subbétique de la région entre Caravaca et Cehegin ([2]) qualifié jusqu'à présent de Subbétique « nord » .Cette dernière hypothèse paraît la plus vraisemblable, car l'unité de los Rameles ne réapparaît jamais au contact entre le Trias subbétique frontal et le Prébétique du Sud de la Sierra del Molino.

Sur la transversale de Calasparra, il reste donc à fixer les rapports entre unité intermédiaire de la Puerta ([3]), unité de los Rameles et les deux grands ensembles subbétiques définis déjà dans des zones plus méridionales : Subbétique « nord » calcaire et Subbétique « sud » marneux ([3]).

L'âge du charriage subbétique peut être, dès maintenant, précisé : une partie du Burdigalien entre dans la composition des unités définies ci-dessus, alors que le Miocène supérieur à *Ostraea crassissima* est discordant sur les structures essentielles.

Après la mise en place des nappes, Prébétique et Subbétique ont été affectés par une phase tectonique tardive assez importante, caractérisée par des déversements en direction du Sud, à l'inverse du sens de poussée des unités charriées subbétiques plus anciennes.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) P. FALLOT, *Cons. sup. Inv. Cient.*, Madrid, 1945.

(2) J. PAQUET, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 458.

(3) M. DURAND-DELGA et J. MAGNÉ, *Rev. Microp.*, Paris, nº 3, 1959, p. 155-175.

(4) P. FALLOT, *Cons. sup. Inv. Cient.*, Madrid, 1943.

(Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Lille.)

GÉOLOGIE. — *Biostromes stromatolithiques dans le Viséen moyen de la Belgique.* Note (*) de M. **Claude Monty**, transmise par M. Paul Fourmarier.

L'auteur décrit l'installation progressive de biostromes stromatolithiques au sein de la sédimentation rythmique du V 2 *b*. L'extension latérale de certains de ces biostromes en fait d'excellents repères stratigraphiques régionaux.

Depuis la parution du Mémoire de G. Gürich sur les *Spongiostromides du Viséen de la province de Namur* en 1906, les structures d'origine algaire du Dinantien belge n'ont pratiquement plus été étudiées.

L'analyse d'une bonne coupe du Viséen moyen du bord nord du bassin de Namur (à Moha, près de Huy) nous a permis de reprendre le problème de ces structures en les replaçant dans leur cadre sédimentologique. L'étude détaillée des bancs de transition entre les sous-assises V 2 *a* (partie inférieure du Viséen moyen) et V 2 *b* (partie supérieure du Viséen moyen) ainsi que des bancs du V 2 *b* inférieur et moyen révèle l'installation progressive, au sein d'une sédimentation rythmique (¹), de biostromes stromatolithiques aboutissant à la constitution de niveaux de grande extension latérale bien que d'épaisseur généralement faible.

Comment se développe ce phénomène à caractère récifal ?

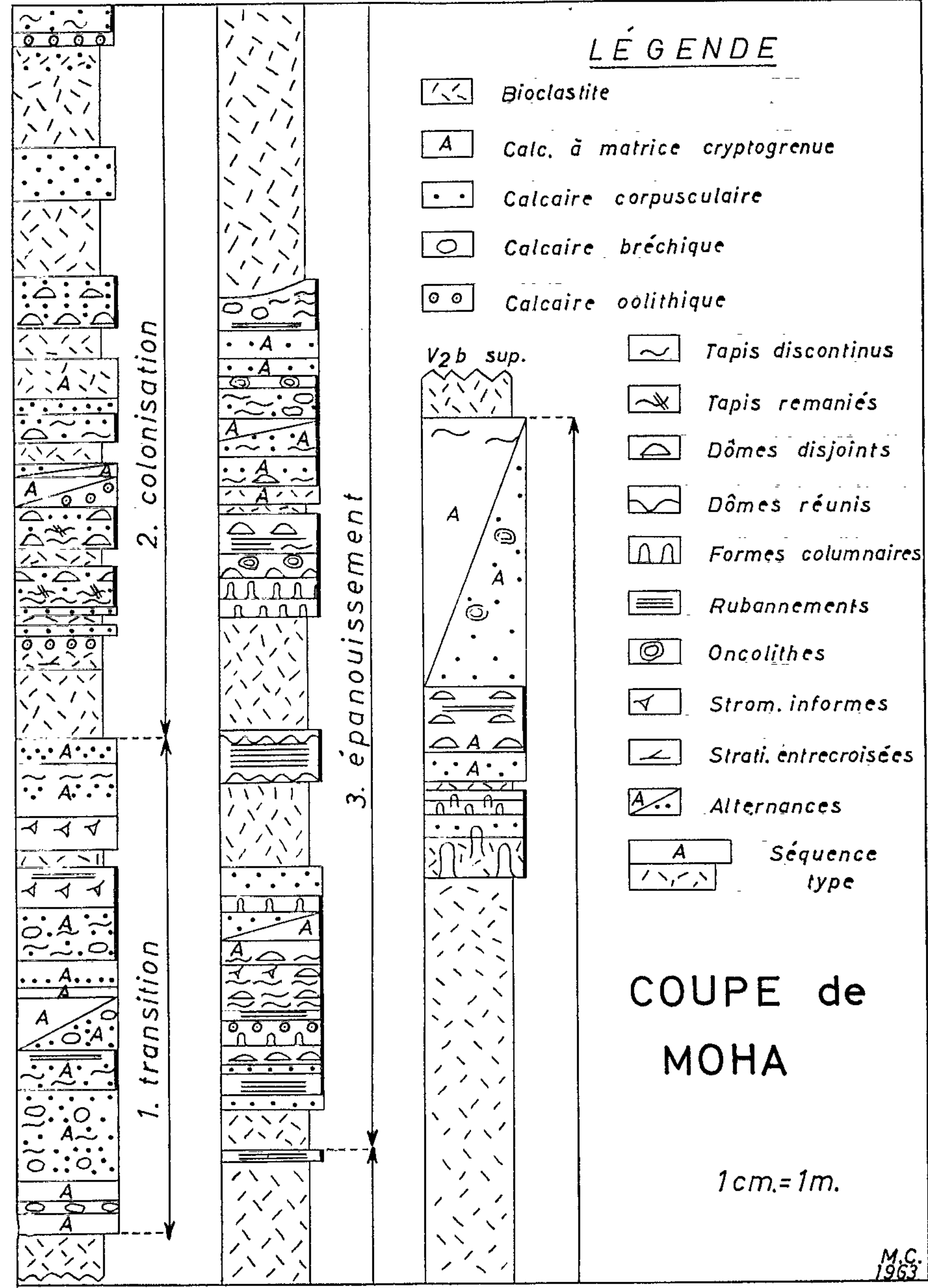
Un premier examen des algues et des structures stromatolithiques permet de grouper certains rythmes de la section pour la diviser en trois parties traduisant grossièrement les trois étapes de l'installation du phénomène stromatolithique (*fig.*).

a. la première étape représente une « période de transition » : elle correspond au dépôt de 7-8 m de cryptites pures, corpusculaires, bréchifiées, etc. dans lesquelles les cyanophycées calcifiées (noduleuses ou rampantes) du sommet du V 2 *a* sous-jacent prennent un grand développement et se signale par une accentuation brutale des conditions écologiques ayant caractérisé la formation du sommet de ce V 2 *a* corpusculaire (²). De plus, on note l'apparition de petits tapis stromatolithiques ainsi que de minces niveaux rubanés à onduleux annonçant les phases suivantes. Cette première partie relie donc le sommet du V 2 *a* corpusculaire au V 2 *b* stromatolithique. Le changement écologique se marque d'ailleurs très bien dans la faune.

b. la « période de colonisation » constitue la deuxième phase du phénomène stromatolithique. Nous voyons apparaître dans les « chapeaux » de séquence — car c'est ici que s'individualise la sédimentation rythmique (*voir* plus loin) — des corps stromatolithiques généralement peu volumineux, disjoints, se présentant sous forme de petits dômes (2-5 cm de diamètre) ou de tapis discontinus à sub-continus, empilés ou juxtaposés, associés à des sédiments de remaniement. On assiste par conséquent à

l'installation de complexes biostromaux stromatolithiques à constructions discrètes. Leur extension latérale devient plus importante.

c. la « période d'épanouissement » comprend des biostromes caractérisés par une grande variété de corps stromatolithiques, biostromes dont l'exten-



sion latérale en fait de bons repères stratigraphiques régionaux. L'analye de ces biostromes présente une grande complexité : à côté de corps à structure bien apparente, les stromatolithes peuvent révéler une foule de constructions dont la morphologie, déjà peu différenciée, est encore dégradée

par la diagenèse. En bref, l'action combinée algo-sédimentaire aboutit à l'édification de sédiments laminaires rubanés ou mamelonnés, massifs ou avec intercalation de matériaux de remaniement; de structures en forme de dômes ou de colonnes; de structures nodulaires libres (oncolithes), etc. Les structures en dômes mesurent de 3-20 cm de diamètre tandis que les structures columnaires, effilées ou massives, peuvent atteindre 30 cm de haut sur 10 cm de large.

Ces différentes constructions traduisent évidemment des conditions écologiques diverses qui se répercutent d'ailleurs dans la lithologie (calcaire pur, argileux, dolomitique) et dans la faune (association avec des foraminifères récifaux, avec des brachiopodes, etc.).

Le phénomène stromatolithique décline brusquement à l'apparition des sédiments à pâte fine et corpusculaires du V 2 *b* supérieur, bien que ces sédiments ne diffèrent guère de ceux encadrant les biostromes.

Caractères et signification des biostromes. — 1° La localisation des biostromes est étroitement liée à la rythmicité de la sédimentation. Cette dernière se traduit en effet par une superposition de séquences composées en principe de deux termes : à la base un calcaire organoclastique qui s'affine progressivement vers le haut où il annonce le second terme; celui-ci comprend un « chapeau » de calcaire à pâte fine auquel peuvent s'associer des sédiments corpusculaires (endoclastiques, oolithiques, etc.) ou zonaires. L'échelle sédimentologique que nous présentons (*fig.*) montre que les *stromatolithes colonisent généralement une partie très importante du second terme de la séquence.* Dans les calcaires organoclastiques composant le premier terme, l'action des cyanophycées est minime; elle se limite à l'élaboration de quelques structures oncolithiques de petites dimensions (1-2 cm) généralement sporadiques ou groupées en minces traînées. Les algues bleues y sont généralement remplacées par des dasycladacées (*Koninckopora inflata*, etc.).

2° La comparaison avec la nature actuelle nous amène à replacer la formation de ces « chapeaux » stromatolithiques dans une aire de très faible profondeur d'eau assimilable, au moins pour une partie d'entre eux, à l'étage médiolittoral. Les constructions stromatolithiques se développent à l'occasion d'un mouvement régressif des eaux tandis qu'elles sont interrompues par un mouvement transgressif souvent brutal (ravinement, bréccиation) amenant les dépôts bioclastiques du rythme suivant.

3° La liaison existant entre la morphologie des stromatolithes et les variations écologiques se traduit par une grande diversification des structures stromatolithiques, comme le montrent les études faites dans la nature actuelle. Cette diversification des structures stromatolithiques dans les différents « chapeaux » met en évidence l'imperfection du phénomène rythmique, imperfection que ne révèlent pas de manière aussi frappante des sédiments moins sensibles au milieu tels que les cryptites et les bioclastites.

4° Ces biostromes présentent une grande extension latérale, et, bien que leur épaisseur soit généralement faible (*fig.*) certains offrent, par la constance de leurs caractères ou par leur association sédimentaire, un réel intérêt stratigraphique. On les a reconnus non seulement dans le bassin de Namur (sur une cinquantaine de kilomètres) mais même dans le bassin de Dinant.

5° L'exemple de constructions algaires que nous décrivons ici dans le cadre de la sédimentation viséenne ne constitue pas un cas isolé; nous avons, en effet, relevé la présence de biostromes stromatolithiques dans le Viséen inférieur (V 1); il en existe également dans le Viséen supérieur [V 3, *cf.* les bancs rubanés ou à « *Collenia* » mentionnés par H. Pirlet ([5])]. Ces observations se rattachent enfin à celles faites en Grande-Bretagne (Yorkshire, Derbyshire, etc.) par les géologues anglais.

Il semble donc qu'au Viséen les algues en général et les cyanophycées en particulier aient connu une activité très importante aboutissant à l'édification de complexes récifaux qui, souvent, ne laissent pas d'évoquer ceux construits par les stromatopores au Dévonien. Si la niche écologique de chacune de ces associations organiques n'est évidemment pas la même, le résultat de leur action n'en est pas moins voisin.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Cette sédimentation rythmique a été mise en évidence dans le V 2 *b* du bord sud du bassin de Namur par MM. P. Michot et J. Gérards ([3]).

(2) *Cf.* Monty, 1963 ([4]).

(3) P. MICHOT, J. GÉRARDS, CL. MONTY et H. PIRLET, *livret guide de l'excursion G du 6e Congrès Int. Sédim.*, Belgique et Pays-Bas, 1963.

(4) CL. MONTY, *Ann. Soc. géol. Belg.*, 86, bull. 8, 1962-1963, (sous presse);

(5) H. PIRLET, *Ann. Soc. géol. Belg.*, 86, bull. 8, 1962-1963, (sous presse).

(*Laboratoire de Paléontologie animale, Université de Liège.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Une forme européenne du groupe des Chameaux (Tylopodes) : le genre* Xiphodon. Note de M[lle] **Colette Dechaseaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

Xiphodon était un Mammifère artiodactyle aux membres grêles et élancés, munis de deux doigts non soudés, qui vivait exclusivement en Europe, à une époque allant de l'Éocène supérieur (Bartonien) au début de l'Oligocène (Sannoisien inférieur). Il fut déterminé par Cuvier, dans la faune du gypse de Montmartre, sous le nom d'*Anoplotherium gracile*, et représenté comme un herbivore agile, léger et craintif, ressemblant à une gazelle ou à un chevreuil.

Ses affinités, fondées essentiellement sur la morphologie des membres et des dents, car le crâne n'est pas connu avec assez de précision, ne sont pas établies de façon décisive. Si, par la gracilité de son squelette, *Xiphodon* évoque les Tylopodes, c'est-à-dire les chameaux, sa dentition le rapproche d'autres Mammifères artiodactyles du gypse, rangés au voisinage des Hippopotames, les *Anoplotherium*; c'est d'ailleurs cette dernière ressemblance qui incita Cuvier à nommer le *Xiphodon*, *Anoplotherium gracile* dans ses premières recherches sur les animaux du gypse parisien.

Depuis cette détermination, la position systématique attribuée à *Xiphodon* a été extraordinairement instable : classé tour à tour parmi les Tylopodes et au voisinage des Anoplothéridés, il a même été pris comme type d'une super-famille.

Les Tylopodes constituent un groupe fort original, présentant de nombreux caractères qui lui sont propres. Il est bien évident que, si *Xiphodon* possédait, lui aussi, quelques-uns de ces traits, le double problème de ses affinités et de sa position systématique pourrait être considéré comme résolu.

Parmi les caractères typiques des Tylopodes, plusieurs concernent la morphologie externe du cerveau, de sorte que la connaissance de l'encéphale de *Xiphodon* paraît, *a priori*, susceptible d'apporter des arguments de valeur en faveur de l'une ou l'autre des opinions exprimées, jusqu'à présent, par les paléontologistes.

Le cerveau de *Xiphodon* n'a pas été étudié, bien qu'il existe, dans la collection Blainville, à l'Institut de Paléontologie du Muséum national d'Histoire naturelle, une tête de *Xiphodon* laissant apparaître une partie du moulage endocranien naturel. Après avoir enlevé des fragments du frontal, du pariétal et du squamosal, il a été possible d'observer la fissuration du néopallium (*fig.*).

Le sillon supra-sylvien, situé relativement haut, sur la face supérieure de l'hémisphère, devait même être plus haut sur l'encéphale, car le moulage

endocranien accuse une légère déformation. Le sillon latéral est long, profondément marqué; en avant de lui, un gyrus, très en relief, le sépare du prolongement antérieur de la *supra-sylvia*. L'entolatéral, bien visible, ne s'étend pas sur une grande longueur. Le gyrus entre le latéral et l'entolatéral est beaucoup plus étroit que celui qui existe entre le latéral et la *supra-sylvia*; celui-ci semble avoir été creusé, dans sa région postérieure,



Moulage endocranien naturel de *Xiphodon*,
vu par sa face supérieure. Grandeur naturelle.
bv, branche verticale du sillon supra-sylvien;
el, sillon entolatéral; *l*, sillon latéral; *ss*, sillon supra-sylvien.

par une faible dépression. Le sillon supra-sylvien possède une branche verticale qui descend sur la face latérale de l'hémisphère et qui entaille profondément son bord externe, sensiblement à hauteur de l'extrémité antérieure du latéral. C'est la seule ramification des sillons « longitudinaux » : latéral, entolatéral et *supra-sylvia*. Tous trois s'enfoncent profondément dans le néopallium; en avant d'eux, la surface de l'hémisphère présente un aspect mamelonné.

Les caractéristiques de la fissuration de la face supérieure du néopallium de *Xiphodon* évoquent celles du cerveau des chameaux actuels et, plus spécialement, celles qui sont propres à l'ensemble des Tylopodes. Chez les formes actuelles, la *supra-sylvia* occupe une position très proche du sinus sagittal : elle est à peu près au milieu de l'hémisphère observé en vue supérieure; le latéral est séparé du sillon qui est en avant par un petit gyrus, ce qui revient à dire qu'en avant du latéral, il existe un gyrus. Les deux gyrus situés de part et d'autre du latéral sont fort inégaux et le plus large est celui qui sépare le latéral de la *supra-sylvia* (¹).

Ces traits particuliers au cerveau du chameau actuel ne sont certes pas identiques à ceux qu'on observe sur *Xiphodon*, mais chez ce dernier, la tendance vers le type « tylopode » est manifeste : la *supra-sylvia* est située plus haut que sur tous les cerveaux d'Artiodactyles actuels ou fossiles, autres que ceux de Tylopodes; le gyrus en avant du latéral est constant, plus large seulement que sur les cerveaux actuels; les gyrus, de part et d'autre du latéral, sont inégaux et leur inégalité est celle observée chez le chameau, etc.

Si, au lieu de comparer l'encéphale de *Xiphodon* à celui des chameaux actuels, on le compare à celui du Tylopode fossile *Poëbrotherium*, de l'Oligocène d'Amérique du Nord (²), on ne peut qu'être frappé de l'extraordinaire ressemblance qui existe entre les faces supérieures de l'un et de l'autre. Une seule différence apparaît : la forme américaine, plus récente que *Xiphodon*, possède un sillon de plus; à la place de la dépression observée chez ce dernier, sur le gyrus qui sépare le latéral de la *supra-sylvia*, il y a un sillon. Cette complication de la fissuration mise à part, le latéral, l'entolatéral, la *supra-sylvia* avec sa branche verticale, le gyrus en avant du latéral sont presque rigoureusement identiques sur les deux moulages endocraniens.

Par la morphologie externe de la face supérieure de son encéphale, *Xiphodon* appartient, selon toute vraisemblance, aux Tylopodes. Il aurait ainsi existé, en Europe, un rameau de Tylopodes, très évolué par la morphologie de ses membres qui atteignent dès l'Éocène supérieur, le stade présenté, à l'Oligocène seulement, par le Camélidé américain *Poëbrotherium*. Ce rameau européen s'éteint, dans l'état actuel de nos connaissances, à l'Oligocène inférieur et c'est en Amérique que se poursuit l'histoire des Tylopodes.

(¹) Tous ces traits, bien décrits par Elliot Smith (*Descriptive and illustrated catalogue of the physiological series of comparative Anatomy*, vol. II, *nervous system*, Londres, 1902) ont été à nouveau observés sur un cerveau de chameau mort-né (*Camelus dromedarius*), S 3-M 5-C 105-1951-96), pièce qui m'a été prêtée par M. J. Anthony, Professeur au Muséum national d'Histoire naturelle, Laboratoire d'Anatomie comparée.

(²) On ne connaît que deux moulages endocraniens de Tylopodes fossiles : celui de *Poëbrotherium*, d'âge oligocène et celui de *Procamelus*, d'âge miocène moyen et supérieur.

(*Sorbonne, Laboratoire de Paléontologie.*)

GÉOCHIMIE. — *Sur le pouvoir rotatoire des pétroles.*
Note (*) de M. **Marcel Louis**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La nature des substances optiquement actives contenues dans les pétroles est mal connue. On ignore même s'ils renferment une seule ou plusieurs de ces substances. E. Vellinger ([1]) supposait, dans certains pétroles, la présence de deux ou de plus de deux corps actifs.

Au cours de nos études, nous avons mesuré le pouvoir rotatoire de nombreux pétroles bruts et nous citerons parmi ceux-ci, trois exemples d'huiles de nature chimique et d'origine différentes.

Origine.	Age.	Base.
Djebel Omk (Algérie)	Coniacien	Paraffinique
Indonésie....................	Tertiaire	Aromatique
Mirando (Texas)..............	Éocène	Naphténique

Les pétroles ont été étudiés de la façon suivante : après avoir enlevé les fractions distillant avant 240°C, qui ne sont pas optiquement actives, nous avons isolé les hydrocarbures contenus dans la fraction lourde par élimination des asphaltènes et des résines. Ces carbures ainsi préparés ont été distillés sous vide de 0,01 mm. La fraction douée du pouvoir rotatoire le plus grand a été isolée.

Les mesures polarimétriques ont été faites à $\lambda = 5\,461$ Å et exprimées pour un tube de 10 cm de longueur.

Djebel Omk. — La fraction 9 distillant entre 216-260° (0,01 mm) a été retenue. Son poids moléculaire est 435 et $\alpha = +\,2°\,15$.

Par chromatographie sur silicagel et élutions successives à l'heptane, au tétrachlorure de carbone et au benzène, on obtient respectivement :

49,2 % de carbures saturés, $\alpha = +\,3{,}50$;

29,1 % de carbures aromatiques (CCl_4), $\alpha = +\,1{,}31$;

21,7 % de carbures aromatiques (C_6H_6), $\alpha = +\,0{,}53$.

Indonésie. — C'est la fraction 10 qui distille au-dessus de 230° (0,01 mm) qui est la plus active : P. M. = 495; $\alpha = -\,8°\,9$.

Par chromatographie, nous avons séparé :

33,8 % de carbures saturés, $\alpha = -\,2{,}84$;

66,2 % de carbures aromatiques, $\alpha = -\,9{,}60$.

Mirando. — Sur cette huile, le fractionnement a été plus poussé. La coupe 162-191° de la distillation sous vide a été redistillée et la fraction 8 a été étudiée $\alpha = +\,7°7$.

Par chromatographie, on obtient :

45,2 % de carbures saturés, $\alpha = +\,14{,}4$;

37,7 % de carbures aromatiques (CCl_4), $\alpha = +\,0{,}25$;

16,2 % de carbures aromatiques (C_6H_6), $\alpha = -\,0{,}58$.

Ces essais montrent qu'il existe dans les pétroles étudiés plusieurs substances optiquement actives qui sont contenues dans trois fractions chimiquement différentes (carbures saturés, carbures aromatiques élués avec CCl_4 et carbures aromatiques élués avec C_6H_6).

Certaines de ces substances sont lévogyres et d'autres dextrogyres et ces deux types peuvent être contenus dans un même pétrole (Mirando). L'huile de base aromatique d'Indonésie est particulièrement lévogyre.

Les corps doués du pouvoir rotatoire dérivant vraisemblablement de substances organiques qui étaient contenues dans le sédiment où le pétrole s'est formé, ils sont donc susceptibles dans certains cas, de servir de critères géochimiques, tant du point de vue des corrélations que de l'origine des huiles.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) E. Vellinger, *Sur la dispersion rotatoire d'huiles minérales d'origines diverses* (*C. R. du 8e Congrès de Chimie industrielle*, 1928, p. 268).

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

AÉRONOMIE. — *Absorption ionosphérique anormale au voisinage du midi magnétique local dans les régions de très haute latitude (Station Dumont d'Urville).* Note (*) de M. **André Lebeau** et Mme **Suzanne Cartron**, présentée par M. Jean Coulomb.

On étudie les périodes d'absorption ionosphérique anormale liées à l'occurrence de « black-out » diurnes à la station Dumont d'Urville. On met en évidence l'existence d'un maximum d'absorption au voisinage du midi magnétique. Ce maximum pourrait être associé à l'arrivée de particules ionisantes le long des lignes de force du champ magnétique terrestre qui passent par les points neutres de la cavité de Chapman-Ferraro.

De nombreux « black-out » suivis de périodes d'absorption anormalement élevée s'étendant sur plusieurs jours sont visibles sur les ionogrammes obtenus à la station Dumont d'Urville et cela en dehors même des périodes où un événement mondial du type P. C. A. est signalé. Rien ne permet *a priori* d'affirmer que ces événements mineurs diffèrent dans leur nature même des P. C. A. caractérisés par leur forte intensité et leur large extension géographique.

Nous avons défini des périodes de cinq jours consécutifs, baptisés P_1 à P_5, par l'occurrence au jour P_1 d'un « black-out » visible sur plusieurs sondages horaires successifs ou visible sur un seul sondage mais nettement suivi d'une période d'absorption élevée. Nous avons ainsi sélectionné 40 jours P_1.

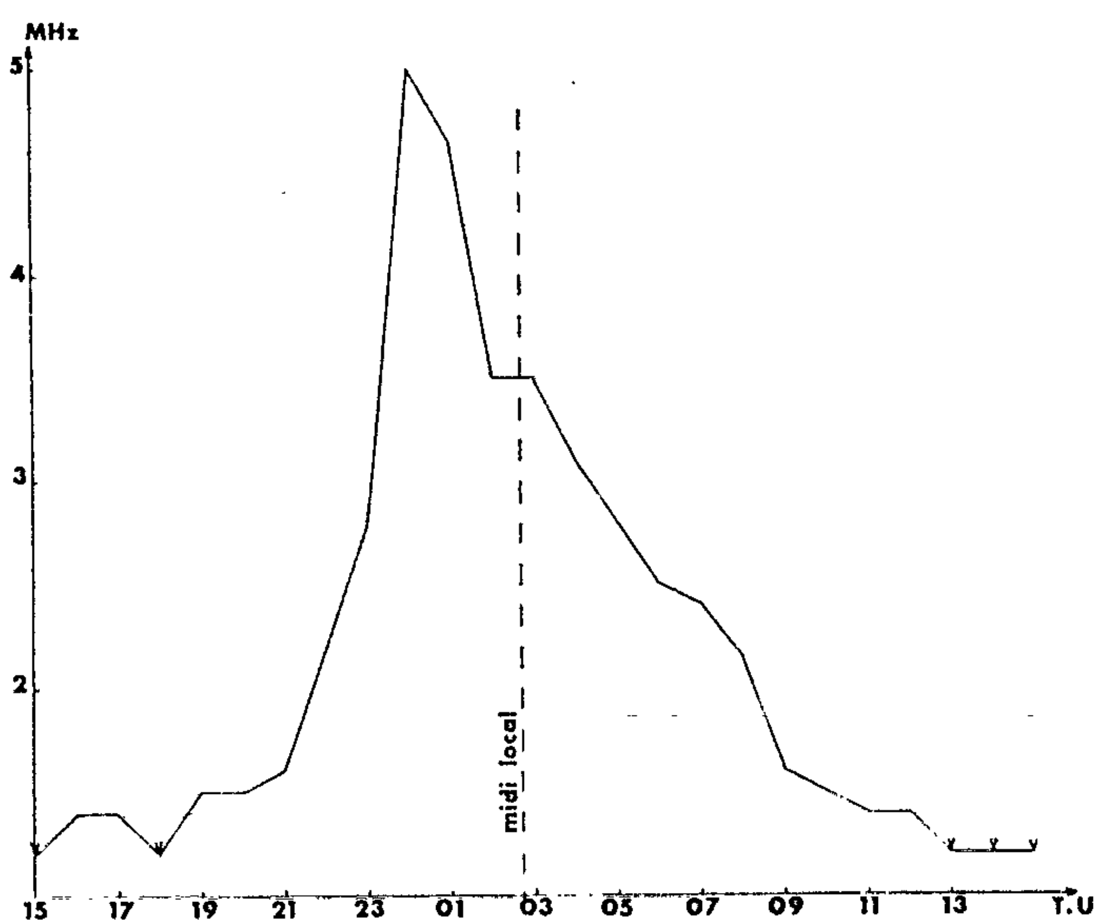


Fig. 1. — Variation diurne de l'absorption pour les jours P, en abscisse l'heure T. U., en ordonnée la médiane des f_{min} pour les jours P (mois d'équinoxe, années 1957-1960).

La médiane des fréquences minimales observables (f_{min}) a été utilisée pour caractériser l'absorption pendant les jours P. La courbe de la figure 1 représente la variation en fonction de l'heure de ce paramètre pour les six mois d'équinoxe des années 1957 à 1960. Elle présente un maximum accusé entre 0 h T. U. et 1 h T. U.

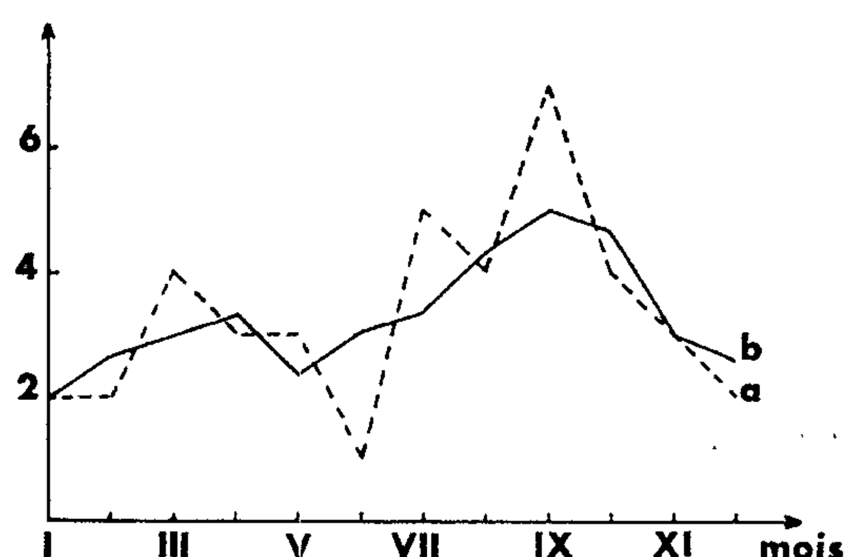


Fig. 2. — Variation saisonnière de la fréquence d'occurrence des jours P_1; en abscisse le mois, en ordonnée le nombre de jours P_1 survenus dans le mois (courbe *a*) et dans une période de trois mois centrée sur le mois envisagé (courbe *b*) (années 1957-1960).

La figure 2 montre la variation saisonnière de la fréquence d'occurrence des jours P_1; les équinoxes sont des périodes de net maximum; ce résultat est analogue à celui qu'ont obtenu Jelly, Matthews et Collins ([1]) pour les P. C. A. des années 1949 à 1959.

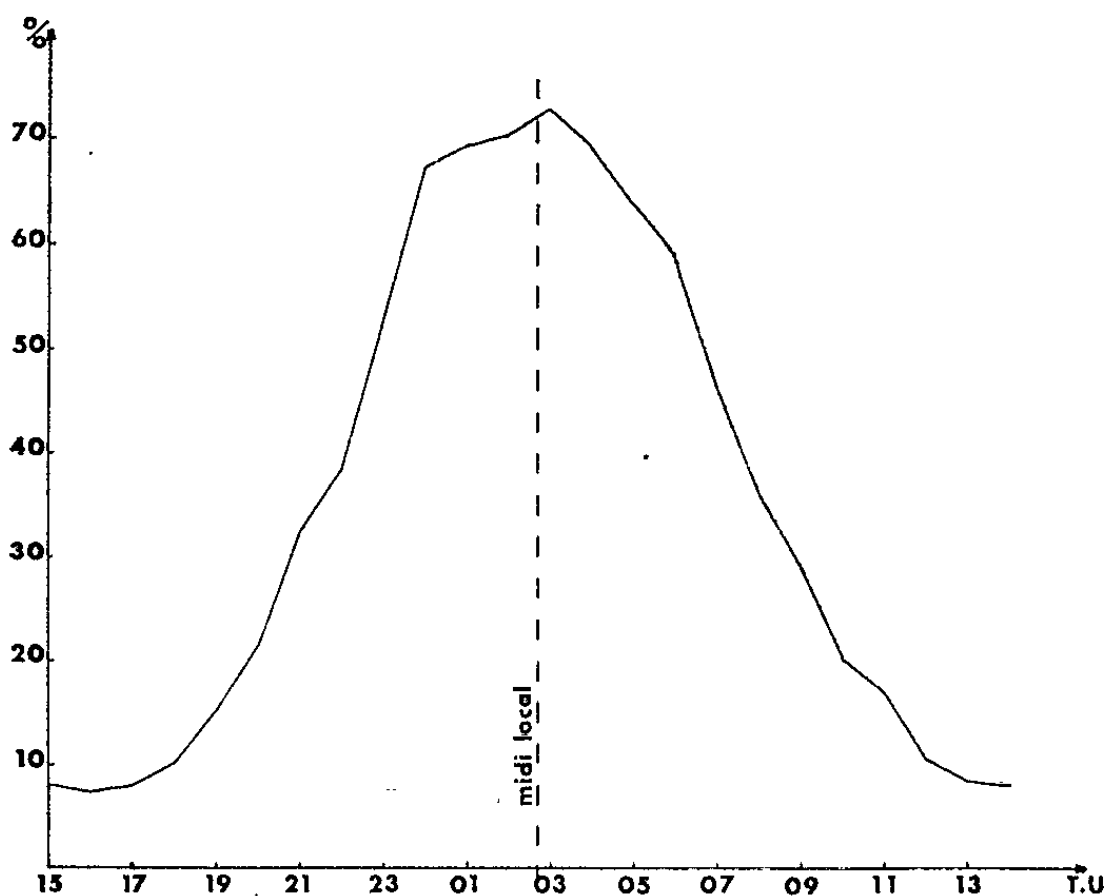


Fig. 3. — Variation diurne de l'absorption pour les jours non P; en abscisse l'heure T. U., en ordonnée le pourcentage d'occurrence de $f_{min} > E$ (mois d'équinoxe, années 1957-1960).

Pour les jours non P, la médiane des f_{min} ne permet guère d'étudier la variation diurne de l'absorption. La limite inférieure de la gamme de fréquences du sondeur (1,2 MHz) est, en général, supérieure à la f_{min} et

souvent la médiane ne peut être chiffrée. Nous avons choisi un nouveau paramètre qui est le pourcentage d'occurrence de f_{min} supérieure à la limite inférieure de la gamme ($f_{min} > E$). Cette quantité varie avec l'heure de façon extrêmement régulière (*fig.* 3), elle présente un maximum au voisinage du midi local (2 h 45 m T. U.). La très légère dissymétrie de la courbe peut être attribuée à une contamination par l'absorption anormale caractéristique des jours P.

Nous sommes donc amenés à reconnaître l'existence de deux absorptions diurnes distinctes, une absorption normale, dont la variation diurne semble gouvernée par la distance zénithale du Soleil et qu'il faut attribuer à une photoionisation; une absorption anormale, plus fréquente aux équinoxes, maximale vers le midi magnétique (1 h T. U.), ce qui indique une origine particulaire. Les arrivées de particules dures d'origine solaire dans les calottes polaires sont ainsi beaucoup plus fréquentes que ne le laisserait supposer l'étude des événements de grande extension géographique.

L'heure du maximum d'absorption anormale coïncide approximativement avec l'heure du maximum d'agitation magnétique diurne ([3]) et avec l'heure à laquelle, selon Lebeau et Bitoun ([2]), le pied de la ligne de force issue du point neutre antarctique de la cavité de Chapman-Ferraro passe au plus près de la station. Le maximum diurne vers 1 h T. U. peut ainsi s'expliquer par le fait que les particules trouvent des conditions de pénétration très favorables le long des lignes de force issues des points neutres.

Ce mécanisme affecte surtout la propagation des particules les moins énergiques parmi celles qui produisent l'ionisation. C'est peut-être pour cette raison que l'existence d'un maximum d'absorption au voisinage du midi magnétique n'a pas été reconnue dans les études faites sur les P.C.A. au moyen de riomètres; les riomètres sont surtout sensibles à l'ionisation produite à l'altitude la plus basse par les particules les plus énergiques alors que la f_{min} détecte une composante plus molle; par ailleurs, dans les événements mineurs qui forment une part importante de ceux que nous avons étudiés, le spectre des particules est probablement limité du côté des énergies élevées.

L'étude des f_{min} ne permet naturellement pas de se faire une idée précise du spectre d'énergie des particules en cause non plus que de la répartition de l'ionisation produite. Des expériences plus raffinées (riométrie, réflexion d'impulsions à fréquence fixe, mesures en fusée) seraient très souhaitables pour approfondir ces résultats.

(*) Séance du 17 juin 1963.

([1]) D. H. JELLY, A. G. MATTHEWS et C. COLLINS, *AGARDograph*, n° 53, Pergamon Press, London, 1962, p. 206-215.

([2]) A. LEBEAU et J. BITOUN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3205.

([3]) A. LEBEAU et R. SCHLICH, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1014.

(Groupe de Recherches ionosphériques.)

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Application de la méthode de culture organotypique aux recherches endocrinologiques chez les Annélides Polychètes.* Note (*) de MM. **Maurice Durchon** et **François Schaller** [1], présentée par M. Étienne Wolff.

La culture de parapodes de quatre espèces de Néréidiens (*Nereis pelagica* L., *Platynereis dumerilii* Aud. et Miln. Edw., *Perinereis cultrifera* Grube, *Nereis diversicolor* O. F. Müller) a permis de confirmer, *in vitro*, les résultats obtenus antérieurement *in vivo* [2]. En milieu anhormonal les parapodes des espèces à épitoquie différencient des soies natatoires; d'autre part, une gamétogenèse mâle, précoce, se déclenche chez toutes les espèces étudiées. Dans les cas d'association d'un parapode et d'un prostomium, la maturation des spermatocytes est inhibée par la présence du cerveau.

Plusieurs auteurs ont, très récemment, publié les premiers résultats de culture organotypique chez divers Invertébrés. Il convient de signaler, en particulier, les travaux de C. Sengel [3] sur les Planaires, Ém. Wolff sur les Xiphosures [4], Ph. Sengel [5] sur les Lamellibranches, Ph. Sengel et M. Kieny [[6], [7]] sur les Ascidies, Th. Lender et J. Duveau-Hagège [[8], [9]] sur les Insectes, Berreur-Bonnenfant [10] sur les Crustacés, W. Streiff et A. Peyre sur les Gastéropodes [11]. Nous avons adapté cette méthode à l'étude de problèmes endocrinologiques chez les Annélides Polychètes et rapportons ici les premiers résultats obtenus.

Matériel et Techniques. — Avant explantation les individus donneurs sont isolés 2 à 3 jours dans de l'eau de mer stérile additionnée de pénicilline et de streptomycine. Ils sont exposés pendant 10 mn à l'action des rayons ultraviolets avant les opérations de mise en culture, effectuées en chambre stérile.

Les organes explantés sont cultivés sur milieu solide selon la technique mise au point par Ét. Wolff et K. Haffen [12] pour les embryons de Vertébrés.

De nombreux milieux, liquides ou solides, ont été expérimentés. Celui qui nous a donné les meilleurs résultats a la composition suivante :

Gélose à 1 % dans eau de mer stérile, glucosée à 1 ‰	7 gouttes
Eau de mer stérile, glucosée à 1 ‰	3 »
Albumine d'œuf à 50 % dans eau de mer glucosée à 1 ‰	3 »
Sérum de cheval (Difco)	1 »
Embryon de poulet à 50 % dans eau de mer glucosée à 1 ‰	1 »
Spécilline G	100 U. I.
Streptomycine	0,009 mg

Les cultures, repiquées tous les quatre jours, sont maintenues à la température constante de 20°C.

Résultats. — Des parapodes de quatre espèces de Néréidiens ont pu être cultivés *in vitro* (*Nereis pelagica* L., *Platynereis dumerilii* Aud. et

Miln.-Edw., *Perinereis cultrifera* Grube, *Nereis diversicolor* O. F. Müller). La cicatrisation totale survient dans un délai de 3 à 5 jours, et la survie varie de 8 jours à 3 semaines selon l'espèce envisagée.

Pendant le temps de la culture, les parapodes présentent des contractions spontanées et la circulation sanguine est, en général, très active. Une étude histologique pratiquée sur des parapodes en culture depuis une semaine nous a permis de constater que tous les tissus conservent leur vitalité et leur structure normale (*pl.* I, *fig.* 3).

L'association de plusieurs parapodes est suivie d'une rapide soudure des explants (*pl.* I, *fig.* 1); il en est de même dans le cas d'association d'un parapode et d'un prostomium (*pl.* I, *fig.* 2 et 4).

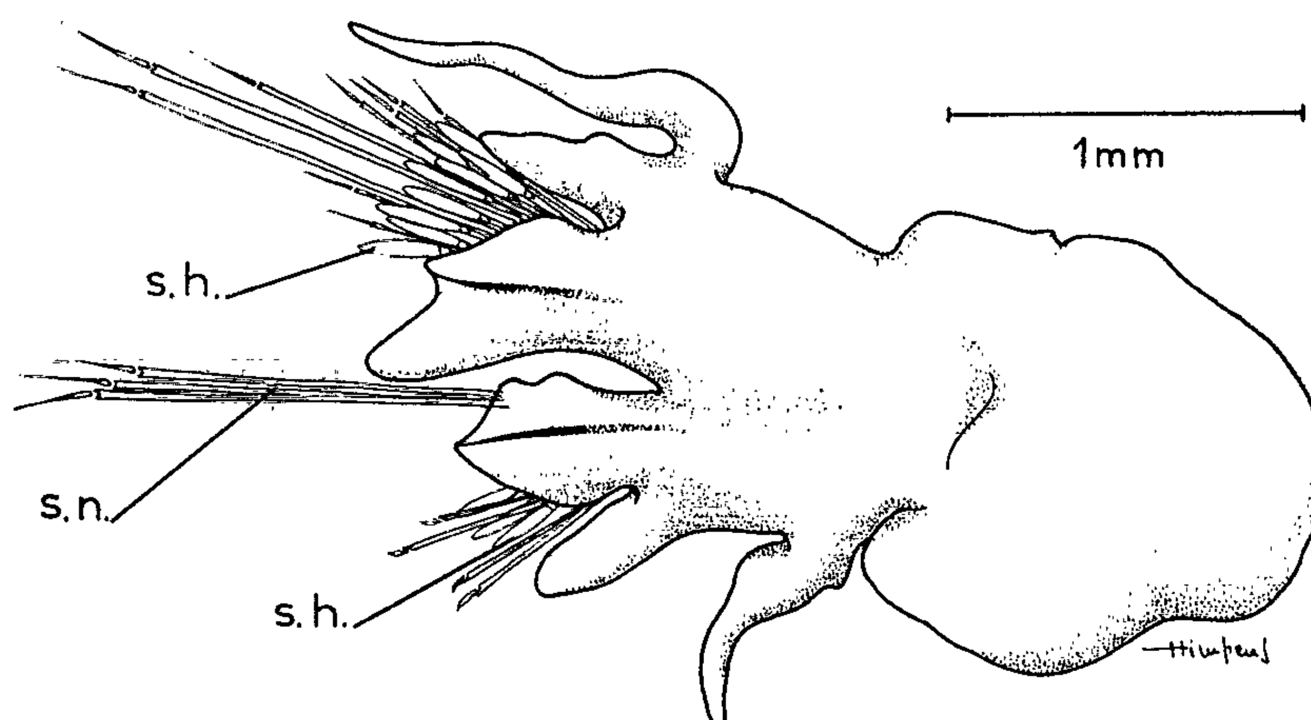


Fig. 1. — Dessin d'un parapode de *Nereis pelagica*, stade atoque, ayant différencié des soies hétéronéréidiennes en 12 jours de culture. s. h., soies hétéronéréidiennes; s. n., soies néréidiennes.

L'ensemble des cultures pratiquées nous a permis de retrouver *in vitro* les résultats obtenus *in vivo* par l'un de nous (Durchon, 1952) ([2]).

Des parapodes subépitoques cultivés sur le milieu envisagé, anhormonal, différencient des soies natatoires, caractéristiques du stade hétéronéréidien (*P. cultrifera*, *N. pelagica*, *Pl. dumerilii*). Des soies hétéronéréidiennes sont également apparues sur les parapodes prélevés sur un stade atoque de *Pl. dumerilii* (*fig.* 1). Par contre, il a été jusqu'ici impossible d'obtenir le développement des lamelles parapodiales.

D'autre part, en milieu anhormonal, les spermatocytes contenus dans les parapodes explantés présentent une évolution précoce. Chez *N. diver-*

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Parapodes associés. 13 jours de culture (*N. diversicolor*).
Fig. 2. — Prostomium et parapode associés. 13 jours de culture.
Fig. 3. — Coupe d'un parapode de N. *diversicolor* (4 jours).
Fig. 4. — Coupe de prostomium et parapode associés (15 jours).

PLANCHE I.

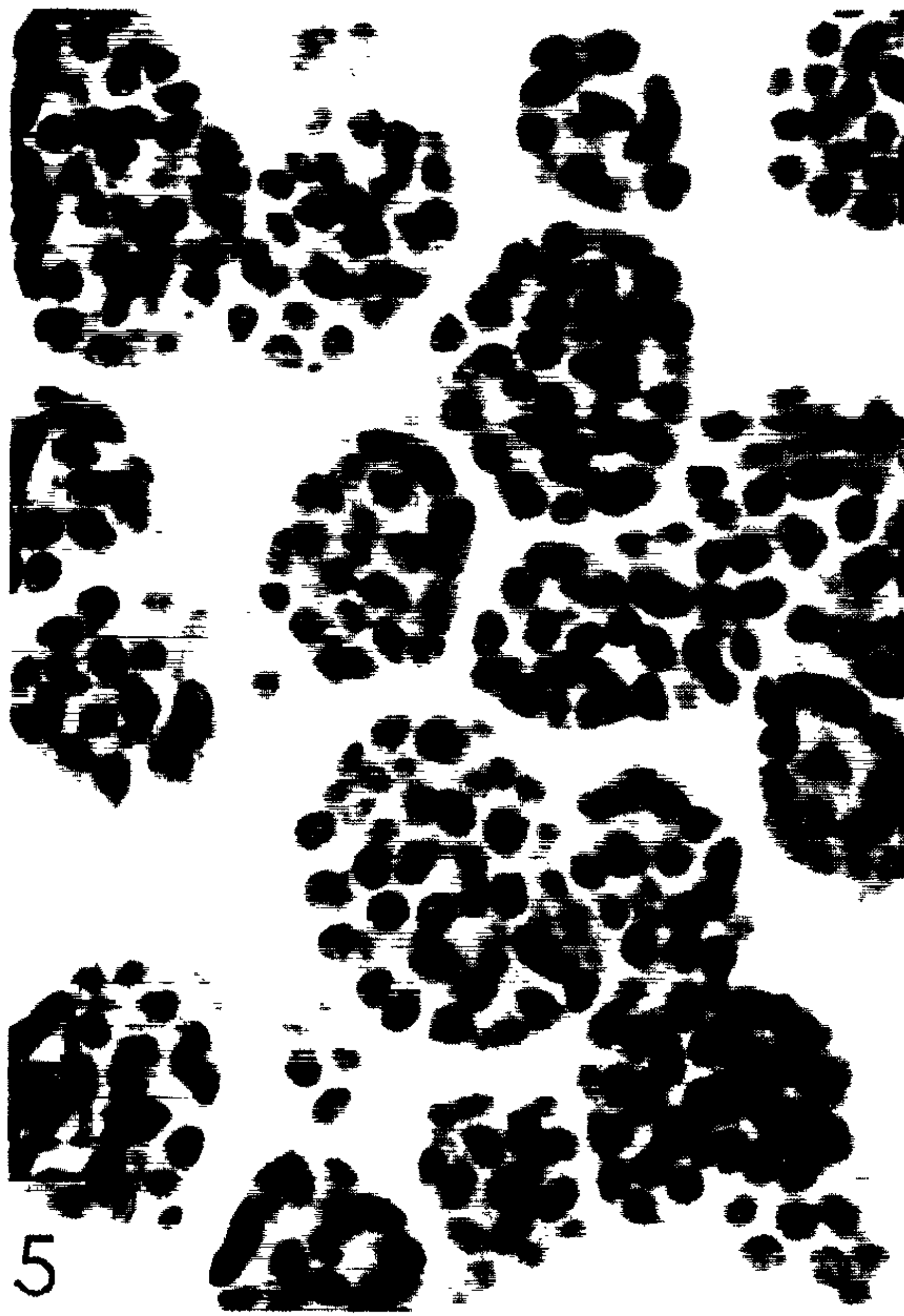


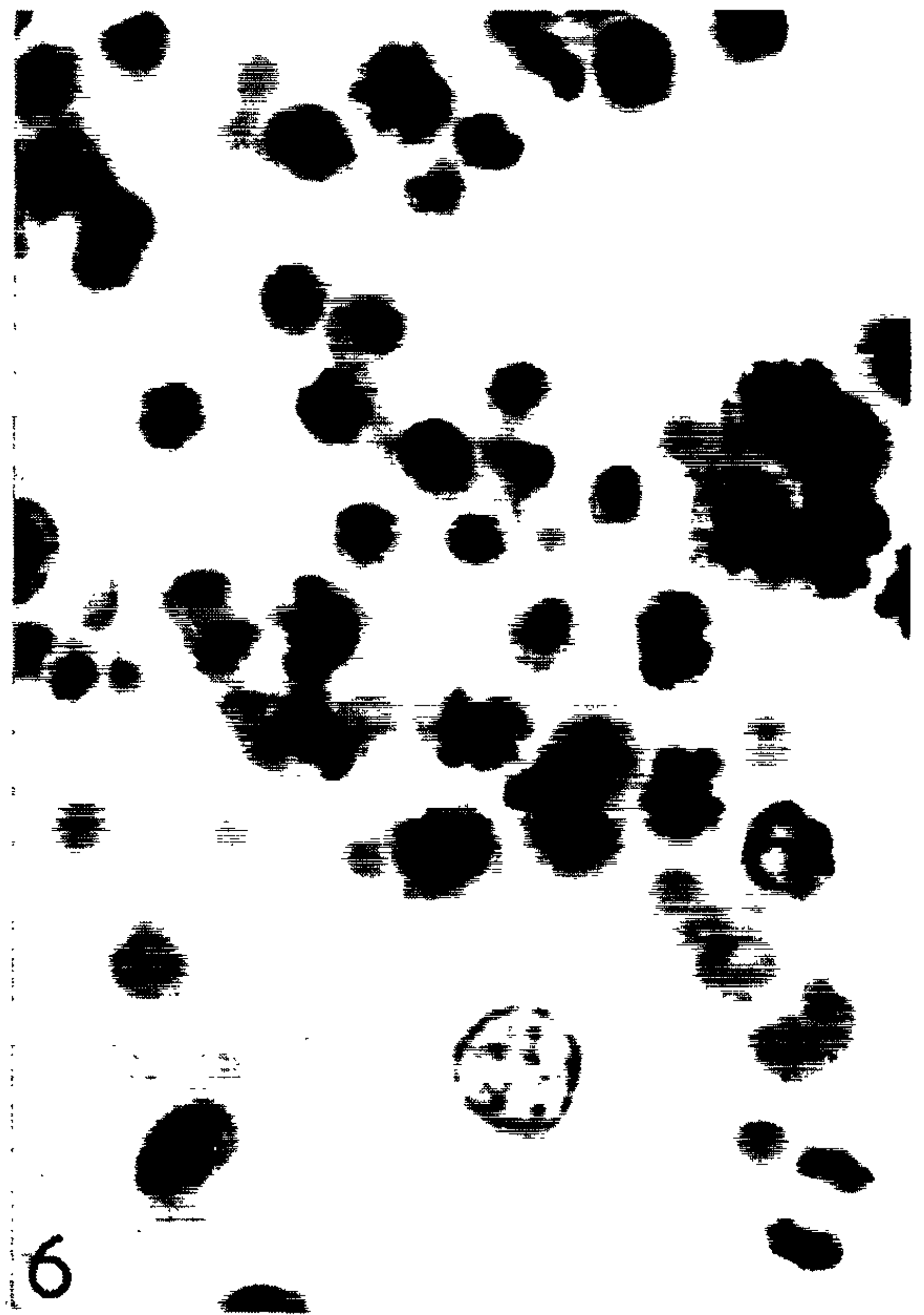


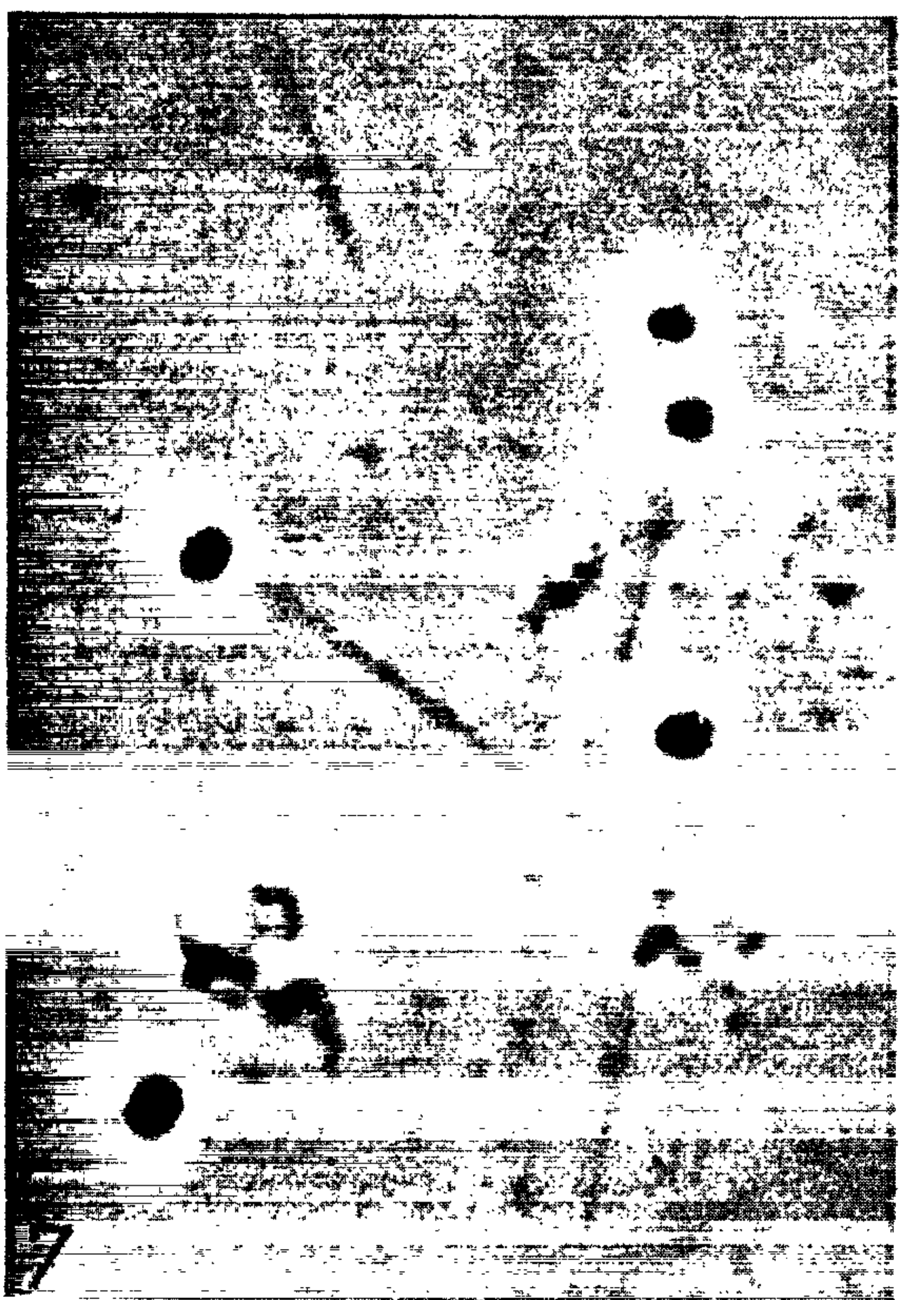




PLANCHE II.







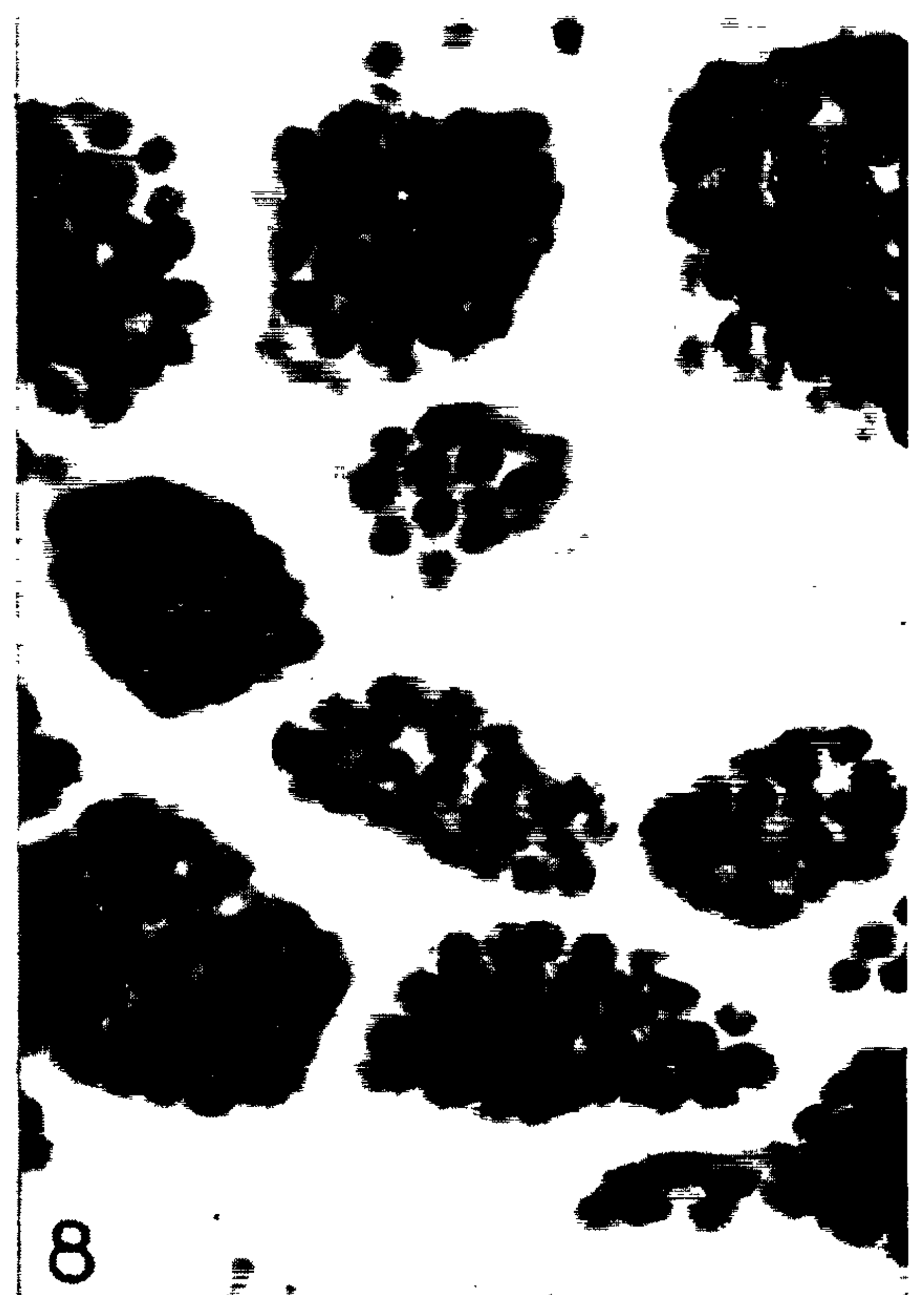


PLANCHE II.

Fig. 5. — État des spermatocytes au moment de la mise en culture (*N. diversicolor*).
Fig. 6. — Divisions de maturation (4 jours de culture).
Fig. 7. — Spermatozoïdes (6e jour).
Fig. 8. — État des spermatocytes après 3 semaines de culture dans le cas de l'association parapode-prostomium.

sicolor, on observe les divisions de maturation dès le 4e jour de la culture (*pl.* II, *fig.* 6) : les spermatozoïdes sont émis par le pore néphridien dans un délai de 5 jours après le début de la mise en culture (*pl.* II, *fig.* 7).

Enfin nous avons pu vérifier *in vitro* les propriétés inhibitrices de l'hormone cérébrale des Néréidiens. Après prélèvement sur un même individu mâle de *N. diversicolor*, des parapodes sont mis en culture : les uns isolés, les autres associés chacun à un prostomium. On constate que la présence de ce dernier suffit à prévenir la gamétogenèse précoce : après un mois, les spermatocytes ont gardé l'aspect (*pl.* II, *fig.* 8) qu'ils présentaient au moment de la mise en culture (*pl.* II, *fig.* 5).

Ces résultats permettent d'envisager dès maintenant une importante contribution de la méthode de culture organotypique aux problèmes d'endocrinologie chez les Annélides Polychètes. De nouvelles expériences sont en cours.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Lucette Meunier.

(2) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 14, 1952, p. 119-206.
(3) *J. Embryol. exper. Morph.*, 8, 1960, p. 468-476.
(4) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 120-126.
(5) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3666.
(6) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1682.
(7) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 615-627.
(8) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2825.
(9) *Develop. Biol.*, 6, 1963, p. 1-22.
(10) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2244.
(11) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 292.
(12) *Texas Repts. Biol. and Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence de relations linéaires entre l'activité odorante des molécules et certaines de leurs caractéristiques physicochimiques.* Note (*) de M. **Paul Laffort**, présentée par M. Alfred Fessard.

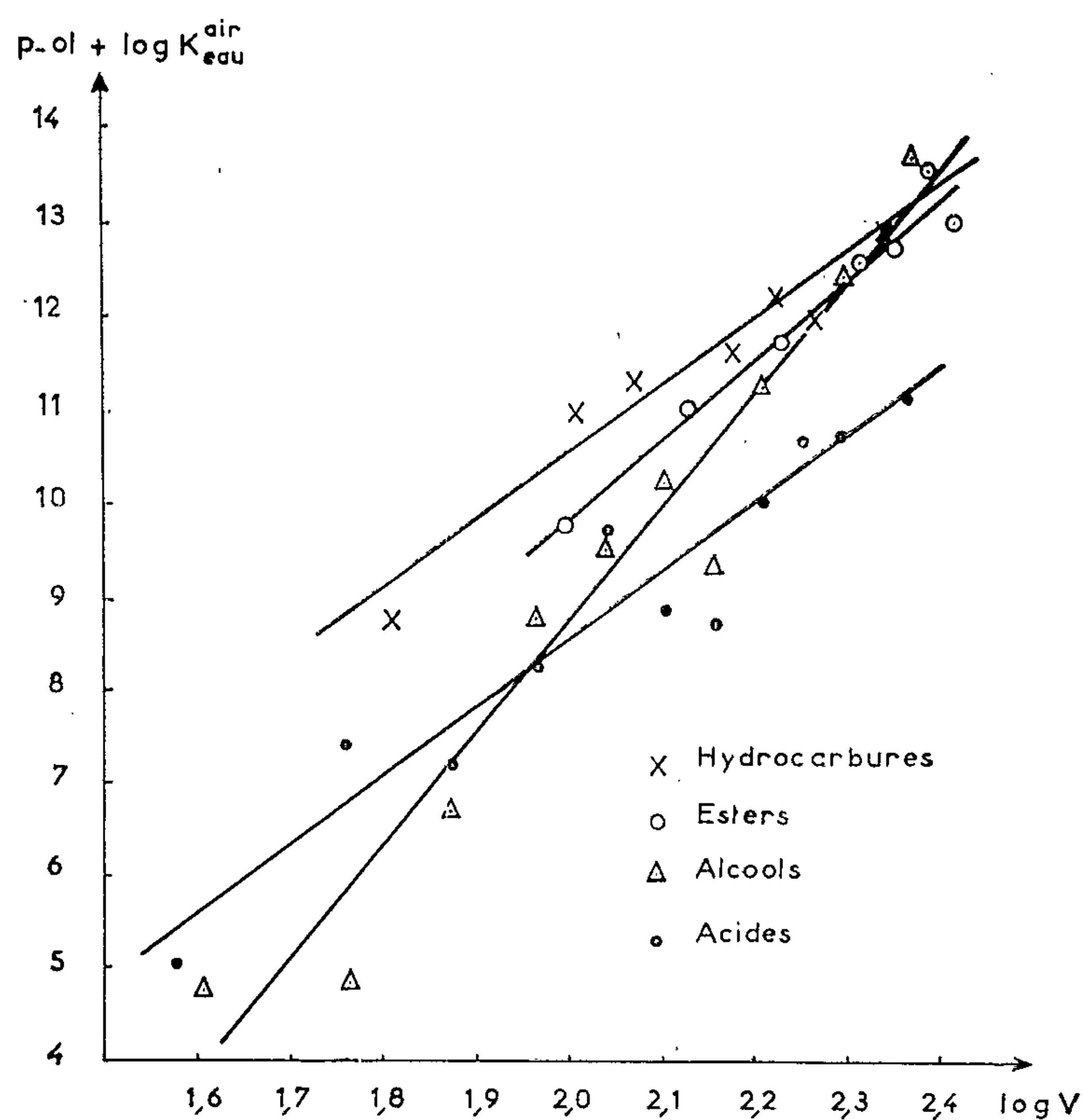
La recherche d'une corrélation entre l'activité de différents corps purs sur le système olfactif et les caractéristiques physicochimiques de ces corps, a donné lieu à de nombreux et difficiles travaux. Comme dans les autres cas d'activité biologique, l'étude de la variation du pouvoir olfactif au sein de séries homologues permet d'apprécier dans quelle mesure l'activité de molécules, identiques dans leur fonction, est corrélative de l'allongement de la chaîne carbonée. Cette relation (pouvoir odorant-allongement de la chaîne) n'est pas linéaire pour les seuils olfactifs humains. D'autre part, elle est caractéristique d'une série et rien ne permet d'interpréter les différences approximatives entre les diverses séries. Divers auteurs en ont conclu que le facteur critique en jeu n'est pas la concentration gazeuse au seuil, mais la fraction de celle-ci adsorbée sur le récepteur, cette fraction étant liée à la volatilité. Ils introduisirent ainsi la notion d'« activité thermodynamique liminaire » (rapport de la concentration au seuil et de la pression partielle de vapeur saturante). Or la corrélation entre cette nouvelle expression et le logarithme de la longueur de la chaîne n'est, en général, linéaire que pour les termes supérieurs à C_4 et les tracés des diverses séries, bien que se rapprochant, sont encore très variables. Ces faits nous ont conduit à rechercher une autre expression de ce facteur critique.

Le neuroépithélium baignant dans un milieu aqueux, nous avons tenté d'apprécier si la proportion de molécules actives n'était pas liée au coefficient de partage qui existe entre les phases air et eau à l'équilibre. Cette couche aqueuse jouerait ainsi, suivant les cas, le rôle de « concentreur » ou de « diluant » de molécules.

Méthode. — Ce coefficient de partage est égal au rapport des solubilités du corps étudié dans les deux phases considérées. Nous avons exprimé les solubilités par le rapport du nombre de molécules de soluté au nombre de molécules de solution. Dans ces conditions, la solubilité dans l'air est égale à 1 pour les gaz et à la pression partielle de vapeur saturante pour les liquides. Remarquons que la concentration corrigée par ce coefficient de partage ainsi exprimé n'est égale à l'activité thermodynamique que lorsqu'il s'agit d'un stimulus liquide à 37° et parfaitement soluble dans l'eau.

Nous avons étudié 35 corps purs appartenant à quatre séries homologues aliphatiques : les hydrocarbures saturés, les alcools primaires, les acides organiques et les esters de l'alcool éthylique. Nous avons pris comme intensités de leur activité odorante les valeurs de « seuils standard

probables » exprimées en p. ol (logarithme de l'inverse de la concentration molaire au seuil) publiées par nous dans un récent recueil ([3]). Les solubilités dans l'eau et pressions de vapeur saturante à 37°C ont été déterminées par interpolation et extrapolation de valeurs publiées dans différents ouvrages [([1]), ([2]), ([4]), ([5])]. Soit K le coefficient de partage air-eau ainsi calculé; nous avons porté en ordonnées la valeur p. ol + log K, c'est-à-dire le logarithme de l'inverse de la concentration molaire en phase aqueuse. Nous avons porté en abscisses, de préférence au logarithme



Relation entre le logarithme de l'inverse de la concentration molaire en phase aqueuse, au seuil, et le logarithme du volume de la molécule.

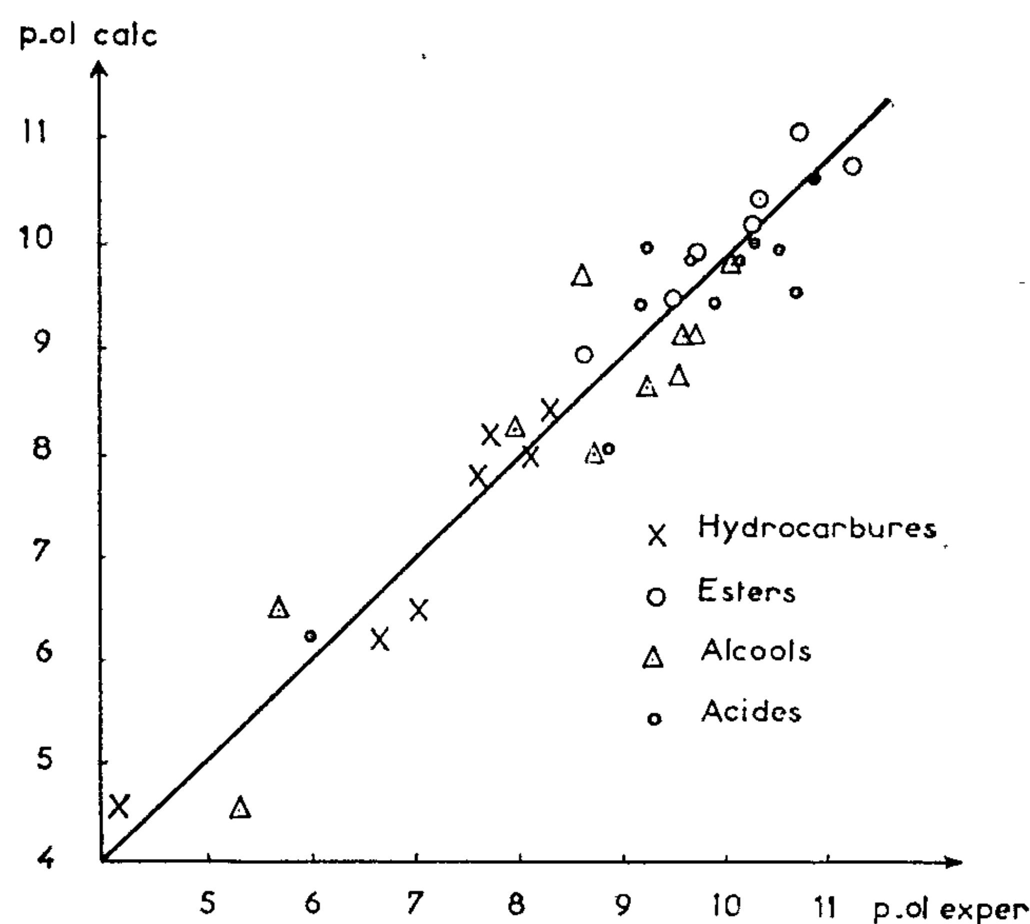
de la longueur de la chaîne, celui du volume total de la molécule (rapport de la masse moléculaire et de la densité à l'état liquide à 20°C) qui paraît plus fondamental.

Résultats et Discussion. — On obtient quatre droites de régression (*fig.* 1), dont le coefficient de corrélation varie de 0,95 à 0,98. Pour les hydrocarbures, alcools, acides et esters, les coefficients de régression ont respectivement pour valeur : 7,27, 12,52, 7,49, 8,79 et les ordonnées à l'origine : — 3,94, — 16,25, — 6,40, — 7,64. On peut interpréter le fait que trois droites soient visiblement convergentes si l'on considère que l'allongement de la chaîne non seulement augmente le volume moléculaire, mais en plus transforme peu à peu la molécule quelle qu'elle soit, en hydro-

carbure, par une diminution relative du rôle de la fonction. On constate, de plus, que le point de convergence est commun aux trois séries non dissociées, alors que l'intersection des hydrocarbures et des acides est fonction du pK (logarithme de l'inverse de la constante d'ionisation). Nous avons pu exprimer l'ensemble de ces faits dans une formule générale qui rend compte de tous les cas étudiés, soit (avec, rappelons-le, le p. ol $= -\log C_{\text{liminaire en mole}}$) :

$$\text{p. ol} = -\log K_{\text{eau}}^{\text{air}} + a \log V \left[1 + \frac{b - b'}{b_c - b} - \frac{b - b'}{b_c - b - \log \alpha} \right] + b',$$

dans laquelle : $a =$ le coefficient de régression des hydrocarbures; $b =$ l'ordonnée à l'origine des hydrocarbures; $b' =$ l'ordonnée à l'origine de la série étudiée; $b_c =$ l'ordonnée du point de convergence (+ 13,5 unités p. ol.); $\alpha =$ la fraction dissociée.



Relation entre le p. ol. calculé d'après la formule proposée (*voir* texte) et le p. ol. expérimental.

Les p. ol des 35 corps étudiés, calculés d'après cette formule, ont avec les p. ol expérimentaux un coefficient de corrélation de 0,97 (*fig.* 2). Confirmant l'apparente généralité de cette formule, il nous a été possible dans d'autres séries aliphatiques, de prévoir le seuil d'un corps, connaissant le seuil expérimental d'un seul terme de la même série. Ainsi, par exemple, à partir du p. ol. de H_2S, les p. ol calculés de l'éthane thiol et du sulfure d'éthyle ont respectivement pour valeur : 10,39 et 10,57 contre 10,68 et 10,62 pour les valeurs expérimentales. Déduites du seuil connu de l'acétate d'éthyle, les acétates de méthyle et d'amyle ont, comme valeurs calculées : 8,32 et 10,17 contre 8,07 et 10,43 pour les seuils expérimentaux.

La détermination de ces relations linéaires et de la formule précédemment décrite comporte un certain nombre de conséquences théoriques et pratiques. Elle atteste l'importance et met en évidence la part exacte de la couche aqueuse du neuroépithélium dans le mécanisme global de la stimulation olfactive. Cette phase aqueuse intervient dans un mécanisme primaire de la stimulation et conditionne une part de l'activité stimulatrice des molécules, qui peut être ainsi déterminée. Il est donc désormais possible de révéler et d'aborder l'étude du rôle joué par la fonction et les caractères stériques, lié au processus secondaire d'interaction entre la molécule et le récepteur. Sur le plan pratique, la possibilité de prévoir des seuils dans les séries aliphatiques peut présenter un certain intérêt. D'autre part, pour tous ceux qu'intéresse le rendement odorant d'un produit, il peut être utile de savoir que ce dernier est fonction non seulement du volume moléculaire et de la fonction chimique, mais également du coefficient de partage air-eau.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) C. D. HODGMAN, *Handbook of Chemistry and Physics*. Chem., Rubber Publ. Co., Cleveland (Ohio), 1960.

(2) T. E. JORDAN, *Vapor pressure of Organic Compounds*, Interscience Publ., New-York-Londres, 1954.

(3) P. LAFFORT, *Arch. Sc. Physiol.*, 17, 1963, p. 75-105.

(4) C. MONTEIL, P. PASCAL et G. DUPONT, *Constantes physicochimiques* (*Techniques de l'Ingénieur*, Paris, 1955).

(5) A. SEIDELL, *Solubilities of Organic and Inorganic Compounds*, D. Van Nostrand Co., New-York, 1952.

(*Laboratoire de Neurophysiologie générale du Collège de France.*)

PHYSIOLOGIE. — *Le diagramme électrophorétique du sérum de la Tanche* (Tinca tinca *L.*). Note (*) de Mlle **Renée Barnoud**, MM. **Jacques Frey** et **Gabriel Pérès**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'électrophorèse libre, effectuée par la méthode de Tisélius, met en évidence dans le sérum de la Tanche cinq fractions principales dont la mobilité et le pourcentage sont déterminés.

Au cours des nombreux travaux effectués sur les protéines sériques des Poissons, peu d'auteurs ont utilisé l'électrophorèse de Tisélius pour déterminer la mobilité des diverses fractions au moyen d'une méthode de référence [Deutsch et Goodloe (1), Deutsch et Mc Shan (2), Moore (3), Saito (4)]. Il nous a paru nécessaire de réaliser une telle étude dans le cadre de nos recherches [(5), (6)] sur le milieu intérieur de la Tanche (*Tinca tinca* L.).

Nous avons expérimenté sur des tanches d'un même étang de Dombes, pesant de 250 à 400 g dont le rapport gonosomatique était égal à 0,5 pour les mâles et à 3 pour les femelles. Dix sérums furent analysés entre les mois de janvier et de mars, en employant les conditions habituelles de cette méthode d'électrophorèse (appareil Perkin-Elmer; dialyse, 48 h; tampon véronal à pH 8,6 et Γ/2, 0,10).

La figure ci-dessous donne un exemple d'électrophorèse de sérum de Tanche.

Les pics sont classés en fonction de leur mobilité selon les abaques de Waldestrom, Pedersen et Coll. (7). Les calculs sont effectués sur le cliché de la branche ascendante de la cuve. Les pourcentages sont calculés à partir de la surface des pics mesurée par superposition de courbes de Gauss.

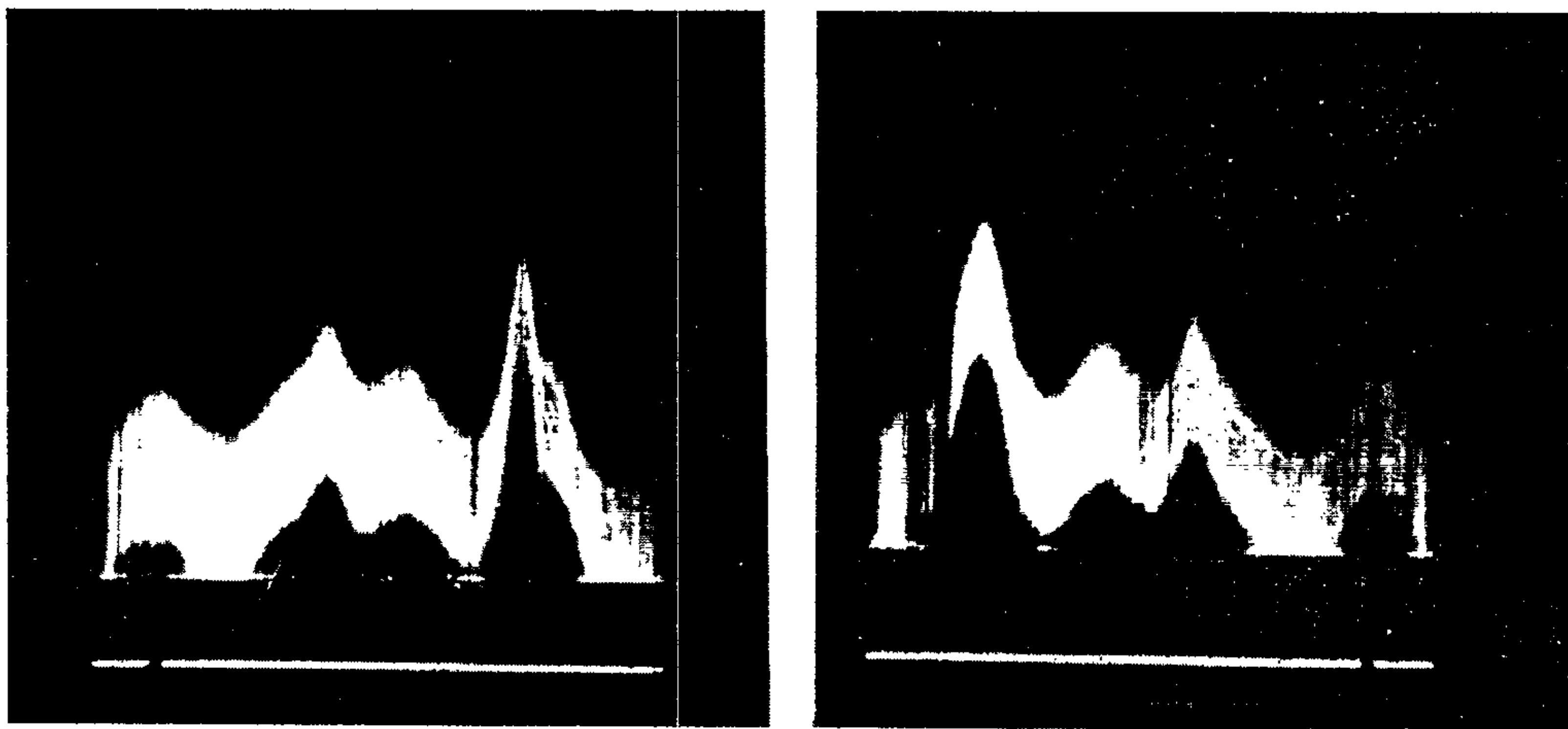
Le diagramme du sérum de la Tanche présente toujours au moins quatre fractions (I, II, III, IV) simples ou subdivisées (la fraction la plus rapide, I, se décompose souvent en deux ou trois pics). De plus, on note à chaque extrémité de l'électrophorégramme deux fractions non constantes : une petite fraction I *bis* précédant l'ensemble du diagramme et une fraction V ayant la mobilité la plus faible.

Les mobilités, pour les dix sérums étudiés se répartissent ainsi :

Fraction sérique.	Nombre de cas (où la fraction est présente).	Moyenne ($\times 10^{-5}$ cm^2.V^{-1}.s^{-1}).	Écart type.	Intervalle de confiance de la moyenne.
I *bis*............	7	−7,6	0,55	±0,50
I..............	10	−6,4	0,60	±0,40
II..............	10	−4,9	0,37	±0,24
III.............	10	4,2	0,35	±0,24
IV.............	10	−3,0	0,36	±0,24
V..............	8	−2,2	0,40	±0,16

(Dans le cas de fractions à plusieurs sommets nous avons retenu la mobilité du pic ayant le pourcentage le plus élevé.)

Si l'on rapproche ces résultats de ceux obtenus pour le sérum humain et la plupart des Mammifères, on constate que les mobilités des fractions I *bis*, I, II, III, IV, sont comparables respectivement à celle des préalbumines, albumines, α_1-globulines, α_2-globulines et β-globulines. Par contre la fraction V a une mobilité plus grande que celle donnée généralement par les γ-globulines. (Des travaux, notamment ceux de A. Drilhon [8]) ont posé le problème de leur existence chez les Téléostéens.) On ne peut évidemment conclure à l'identité de ces fractions sur la simple mesure de la mobilité électrophorétique; la référence aux protéines des Mammifères n'est donnée qu'à titre indicatif.



A gauche, branche descendante;
à droite, branche ascendante.

Trois plasmas étudiés parallèlement ont présenté les mêmes fractions.

Lorsqu'on envisage les pourcentages des divers groupes protéiques on constate qu'ils sont fort variables d'un animal à l'autre. L'ensemble des résultats se résume ainsi :

Fraction sérique.	Nombre de cas	Moyenne des pourcentages.	Écart type.	Intervalle de confiance de la moyenne.
I *bis*	10	3,0	2,5	± 1,6
I	10	33,2	9,5	± 6,4
II	10	13,2	5,8	± 3,8
III	10	15,5	3,3	± 2,2
IV	10	24,4	7,2	± 4,8
V	10	10,7	7,0	± 4,6

Les résultats exprimés en valeur absolue (grammes de protéines pour 100 ml de sérum) présentent la même dispersion.

Ainsi, le contraste entre la constance relative du nombre et de la mobilité des fractions protéiques isolées dans le sérum de la Tanche et la grande irrégularité de leur pourcentage pose un problème d'un intérêt particulier : en effet, ces variations individuelles sont sans doute liées aux antécédents physiopathologiques si complexes dans le cas des Poissons.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) H. F. DEUTSCH et M. GOODLOE, *J. B. C.*, 161, 1945, p. 1.
(2) H. F. DEUTSCH et W. H. MC SHAN, *J. B. C.*, 180, 1949, p. 219.
(3) H. MOORE, *J. B. C.*, 161, 1945, p. 21.
(4) K. SAITO, *Bull. Jap. Soc. Sc. Fish.*, 22, 1957, p. 752.
(5) D. CORDIER et R. BARNOUD, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 1135.
(6) R. BARNOUD, *J. Physiol.*, Paris, 1963, 55, p. 110.
(7) J. WALDENSTROM, K. O. PEDERSEN, N. HARBOE et C. E. SONCK, *Acta Medica Scandinavica*, 141, 1951, p. 195.
(8) A. DRILHON, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, n° 1168, 1960.

(*Laboratoire de Physiologie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon* et
Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Lyon.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Relation entre la vitesse de conduction des fibres nerveuses motrices et le temps de contraction de leurs unités motrices.* Note (*) de M. **Paul Bessou**, Mlle **Françoise Émonet-Denand** et M. **Yves Laporte**, présentée par M. Alfred Fessard.

Une relation linéaire décroissante a été mise en évidence entre la vitesse de conduction des fibres nerveuses motrices du muscle premier lombrical profond du pied postérieur, chez le Chat, et le temps de contraction de leurs unités motrices. En outre, on a observé que la tension développée par les unités motrices innervées par les fibres nerveuses les plus rapides est très supérieure à celle des unités innervées par des fibres plus lentes.

Les muscles striés à contraction lente sont innervés par des fibres nerveuses motrices plus fines que celles des muscles à contraction rapide. Les fibres motrices du muscle soléaire dont le temps de contraction est plus long que celui des muscles gastrocnémiens [(1), (2), (3)] ont un diamètre moyen inférieur d'un cinquième environ à celui des fibres motrices des muscles gastrocnémiens [(4), (5)] et une vitesse de conduction plus lente (6).

Dans certains muscles constitués par des unités motrices ayant des temps de contraction différents, on a constaté que les unités rapides sont innervées par des fibres motrices plus grosses que celles des unités lentes. C'est le cas du chef médial du triceps brachial, chez le Chat (6) et des muscles intertransversaires de la queue, chez le Rat (7).

A l'occasion de la mise au point d'une préparation neuromusculaire destinée à l'étude de l'innervation motrice des fuseaux neuromusculaires du Chat (8), préparation du muscle premier lombrical profond du pied postérieur, nous avons pu préciser qu'il existait dans ce muscle une relation linéaire décroissante entre la vitesse de conduction des fibres motrices et le temps de contraction de leurs unités motrices.

Le muscle premier lombrical profond du pied, chez le Chat, est un muscle formé par un très petit nombre d'unités motrices, 4 à 10 environ. Son poids varie entre 25 et 75 mg. Il est situé dans l'intervalle limité par les deux tendons terminaux les plus internes du muscle fléchisseur long des doigts. Il s'insère par des fibres musculaires sur l'extrémité distale de la lame tendineuse de ce muscle. Son corps musculaire, cônique, se termine par un tendon long et grêle qui s'insère sur la base de la 1re phalange du 3e doigt. Ce muscle est très éloigné de la moelle épinière de sorte que ses axones moteurs, qui empruntent les 1re et 2e racines ventrales sacrées, mesurent chez l'animal adulte 275 à 300 mm de long. Cette exceptionnelle longueur des fibres nerveuses motrices facilite la mise en évidence des différences de vitesse de conduction que ces fibres présentent entre elles.

Les mesures de la vitesse de conduction des fibres motrices et du temps de contraction des unités motrices ont été faites, sous anesthésie au « Nembutal » à la dose de 40 mg/kg, sur six animaux adultes dont le poids était voisin de 2,200 kg. Dans ces expériences, toutes les fibres motrices de ce muscle ont pu être isolées par division des racines ventrales. Elles ont été excitées, dans les filaments radiculaires qui les contenaient, par un

stimulus électrique unique. Leurs potentiels d'action ont été enregistrés sur le nerf moteur à proximité du muscle. La mesure du temps de latence de chaque potentiel d'action unique et celle de la distance séparant la cathode de stimulation et la première électrode d'enregistrement ont permis de déterminer la vitesse de conduction de chaque fibre.

Les secousses musculaires des unités motrices ont été enregistrées à l'aide d'un myographe isométrique à ressort sur lequel une jauge de contrainte au silicium (Microsensor MS 632-350) était collée. Dans chaque expérience tous les enregistrements ont été faits avec la même tension de repos. Le pied de l'animal, immergé dans un bain d'huile de paraffine,

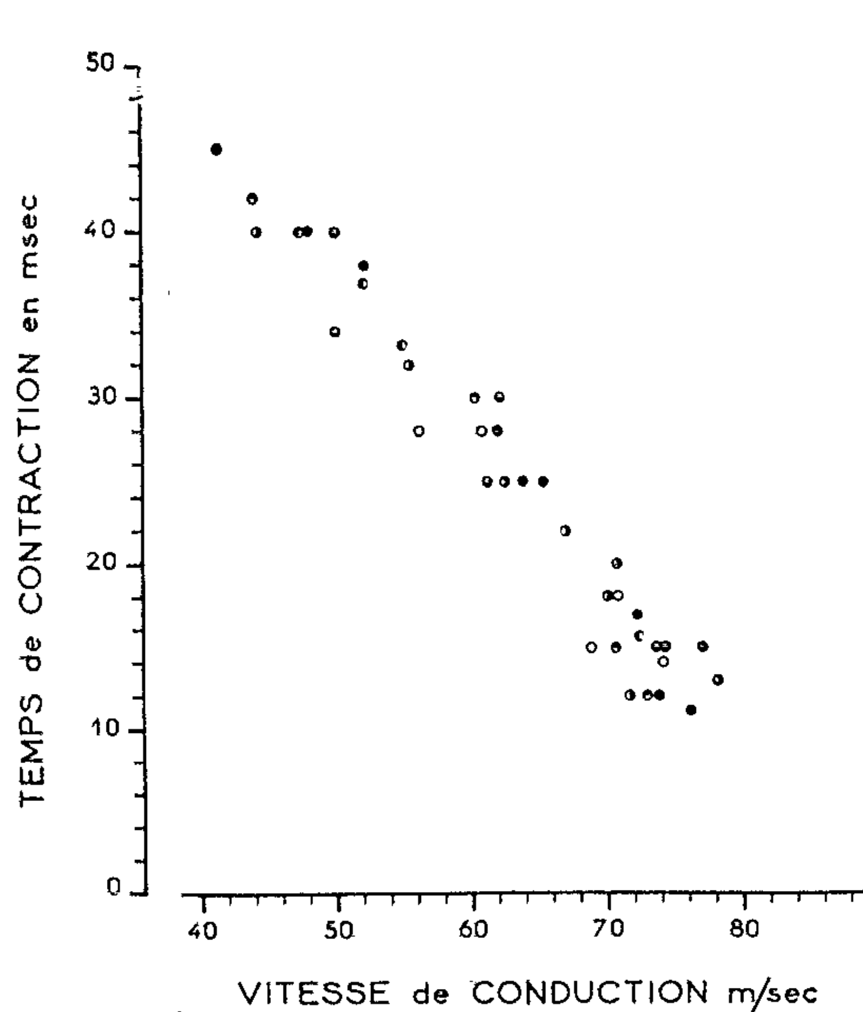


Fig. 1.

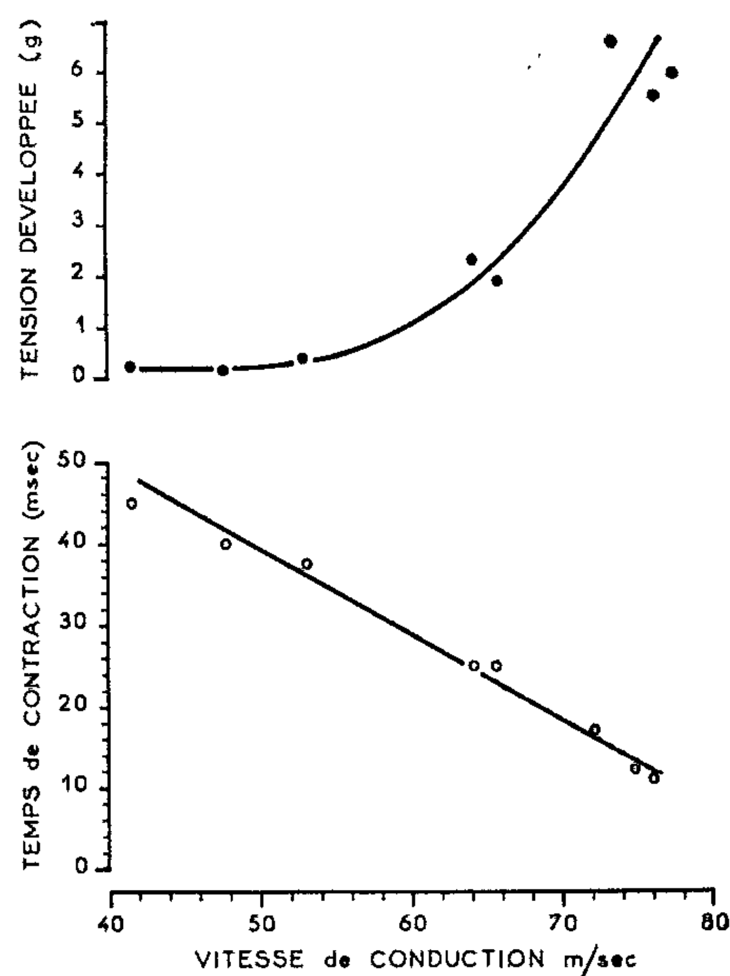


Fig. 2.

Fig. 1. — Relation entre la vitesse de conduction de fibres nerveuses motrices et le temps de contraction de leurs unités motrices.
Muscle premier lombrical profond du pied postérieur, chez le Chat.

Fig. 2. — Tension développée et temps de contraction de secousses musculaires d'unités motrices innervées par des fibres motrices de vitesses de conduction différentes.
Ces huit unités représentent la totalité des unités motrices d'un seul muscle premier lombrical profond du pied postérieur, chez le Chat.

a été maintenu à une température constante, voisine de 38°C. La vascularisation du muscle a été respectée.

La relation linéaire décroissante qui existe entre la vitesse de conduction des fibres motrices de ce muscle et le temps de contraction de leurs unités motrices est illustrée par la figure 1 établie d'après les résultats de 37 mesures faites sur six animaux. Les vitesses de conduction des fibres motrices s'échelonnent entre 78 et 42 m/s. Les fibres les plus rapides innervent des unités motrices dont le temps de contraction est de 12 ms environ, tandis

que les fibres les plus lentes innervent des unités motrices dont le temps de contraction est de 45 ms environ.

Une autre relation entre fibres nerveuses motrices et unités motrices a été régulièrement observée. La tension développée au cours d'une secousse musculaire par les unités innervées par les fibres nerveuses les plus grosses est beaucoup plus importante que celle des unités innervées par des fibres fines : 6 à 7 g pour les premières, moins de 1 g pour les secondes. Cette relation est illustrée par la figure 2 où ont été portées les valeurs de la tension développée et du temps de contraction des secousses musculaires de huit unités motrices appartenant au même muscle lombrical. Des observations comparables ont été faites sur les muscles intertransversaires de la queue, chez le Rat (7) et sur les muscles soléaires et gastrocnémiens, chez le Chat (9).

Une explication satisfaisante de la relation linéaire décroissante qui existe entre la vitesse de conduction d'une fibre nerveuse et le temps de contraction des fibres musculaires qu'elle innerve ne peut être donnée. Il est possible que cette relation soit le signe d'une action trophique exercée par les motoneurones sur les fibres musculaires telle que l'ont postulée Buller, J. Eccles et R. Eccles (10).

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) COBB et FULTON cités par J. FULTON in *Muscular contraction and the reflex control of movements*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1926.
(2) D. DENNY-BROWN, *Proc. Roy. Soc.*, B, 104, 1929, p. 253.
(3) D. DENNY-BROWN, *Proc. Roy. Soc.*, B, 104, 1929, p. 371.
(4) J. ECCLES et C. SHERRINGTON, *Proc. Roy. Soc.*, B, 106, 1930, p. 326.
(5) K. HAGBARTH et G. WOHLFART, *Acta anat.*, 15, 1952, p. 85.
(6) J. ECCLES, R. ECCLES et A. LUNDBERG, *J. Physiol.*, London, 142, 1958, p. 275.
(7) G. STEG, *Acta Neurol. Scandinav.*, Suppl. 3, 38, 1962, p. 53.
(8) P. BESSOU, F. EMONET-DENAND et Y. LAPORTE, *Nature*, 198, 1963, p. 594.
(9) A. MC PHEDRAN, R. WUERKER et E. HENNEMAN, *Fed. Proc.*, 22, 1963, p. 279.
(10) A. BULLER, J. ECCLES et R. ECCLES, *J. Physiol.*, London, 150, 1960, p. 417.

(Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Toulouse.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Données numériques sur les équilibres œstroprogestéroniques qui conditionnent le déciduome expérimental chez le Hamster doré.* Note (*) de M. **Jean-Claude Czyba**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude du conditionnement hormonal du déciduome expérimental, chez le Hamster doré, montre que l'action de faibles quantités de progestérone n'est empêchée que par de fortes doses d'œstrogène. Le rapport œstrogène/progestérone, pour lequel se manifeste un antagonisme entre les deux hormones, croît rapidement à mesure qu'augmentent les doses de progestérone administrées.

La réaction déciduale, test de l'activité de la progestérone au niveau de l'endomètre, peut ne pas apparaître lorsque le traitement hormonal comporte également de l'œstrogène en quantité suffisante. Cette méthode a permis d'évaluer des rapports entre les deux hormones pour lesquels se manifestent un antagonisme ou une synergie. Le tableau I résume les résultats obtenus, chez quelques espèces couramment étudiées, par le test du déciduome expérimental au cours d'une phase œstro-progestéronique artificielle (benzoate d'œstradiol et progestérone).

Tableau I.

	Rapport OE/P pour lequel se manifeste l'antagonisme.	Dose quotidienne de progestérone (mg).
Rat	> 1/3 000 : Hisaw et Velardo (1)	1,5
	> 1/50 000 : Chambon (2)	0,5
Lapin	> 1/750 : Kehl et Coll. (3)	2
Cobaye	> 1/1 000 : Kehl et Coll. (4)	0,5
Souris	> 1/100 : Morel (5)	0,5

Après avoir montré (6) que, chez le Hamster doré ovariectomisé, le déciduome expérimental traumatique est réalisable à l'aide de la seule progestérone administrée à la dose minimale de 75 μg par jour, nous nous sommes proposé de rechercher l'existence d'une synergie et d'un antagonisme entre le benzoate d'œstradiol et des doses variées de progestérone.

Matériel et méthodes. — Notre étude a porté sur 94 femelles de Hamster doré (*Cricetus auratus*) âgées de trois à six mois. Huit jours après la castration bilatérale, les animaux ont reçu des injections quotidiennes de benzoate d'œstradiol et de progestérone pure en solution huileuse. Un traumatisme de l'endomètre a été réalisé, le quatrième jour de ce conditionnement, par la mise en place d'un fil de coton dans la lumière d'une corne utérine. Neuf jours après le début du traitement, la corne utérine traumatisée a été prélevée et soumise à un examen histologique sur coupes en série dans le but de rechercher la présence d'une réaction déciduale même minime.

Résultats. — Ils sont, pour l'essentiel, consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Dose quotidienne de progestérone (µg).	Antagonisme pour un rapport Œ/P.	Synergie pour un rapport Œ/P.
50	–	Entre 1/50 et 1/10
75	≥ 1/5	–
100	≥ 2,5	–
150	≥ 6	–

Une dose quotidienne de 50 µg de progestérone, insuffisante pour provoquer l'apparition d'un déciduome, est rendue efficace par l'adjonction de benzoate d'œstradiol, à condition que le rapport Œ/P soit compris entre 1/50 et 1/10.

A partir de 75 µg de progestérone, l'antagonisme entre les deux hormones se manifeste pour un rapport Œ/P de valeur croissante et, rapidement l'œstrogène doit être administré en quantité bien supérieure aux doses de progestérone.

Commentaires. — Chez le Hamster, le rapport Œ/P pour lequel se manifeste une synergie entre le benzoate d'œstradiol et la progestérone, correspond, dans tous les cas, à un rapport d'antagonisme chez les autres Rongeurs considérés. L'antagonisme n'est observé que pour des doses considérables d'œstrogène, si bien que les rapports fonctionnels entre les deux hormones apparaissent très différents de ce qu'ils sont chez la Ratte, la Lapine, le Cobaye et la Souris. La neutralisation de l'action de la progestérone par l'œstrogène semble aussi difficile à obtenir que chez les Primates et la Femme [7].

Pour une faible augmentation des doses de progestérone, l'empêchement de la réaction déciduale n'est obtenu que par une augmentation beaucoup plus importante des doses d'œstrogène. Le rapport Œ/P pour lequel se manifeste l'antagonisme varie considérablement en fonction des quantités de progestérone administrées.

(*) Séance du 17 juin 1963.

[1] F. L. HISAW et J. T. VELARDO, *Endocrinology*, 49, 1951, p. 531.
[2] Y. CHAMBON, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1775.
[3] R. KEHL, TH. DOUARD et R. LE CANNELIER, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1159.
[4] R. KEHL, C. LOPEZ et G. JIMENEZ, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 444.
[5] F. MOREL, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 1409.
[6] J. C. CZYBA, M. CHIRIS et P. DUBOIS, *Conditions expérimentales de la réalisation du déciduome traumatique chez le Hamster doré en phase lutéinique artificielle* (*Assoc. des Physiol. de langue française*, Orsay, janvier 1963) (sous presse).
[7] R. COURRIER, *Vitamins and Hormones*, 8, 1951, p. 179.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie, Faculté de Médecine, Lyon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets chromatiques à long terme de l'ablation des pédoncules oculaires chez* Leander serratus (*Crustacé Décapode*). Note (*) de M[lle] **Colette Chassard**, présentée par M. Louis Fage.

L'ablation des pédoncules oculaires chez *Leander serratus* ne supprime pas les réactions chromatiques morphologiques; elle les modifie en un sens qui permet de supposer un contrôle endocrinien analogue à celui des réactions physiologiques. Les animaux opérés continuent à subir l'influence de la couleur du fond.

La persistance de mouvements pigmentaires en l'absence des pédoncules oculaires chez les Décapodes Natantia a été observée depuis longtemps par différents auteurs [(1), (2), (3)]. Ces réactions rapides des chromatophores, dites « physiologiques », se distinguent des réactions « morphologiques » rendues possibles par une adaptation chromatique de longue durée. J'ai montré (4) l'existence chez *Leander serratus* de changements de couleur morphologiques qui se traduisent par des modifications en réponse au fond, dans le nombre des chromatophores, la qualité et la quantité de leurs pigments. Parallèlement à cette étude, des expériences d'ablation de pédoncules oculaires étaient pratiquées sur 50 individus ♂ et ♀, mis ensuite en élevage sur fonds noirs et blancs pendant trois mois dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans la Note précédente (4).

A. Résultats. — On distingue les modifications d'une part dans la quantité des pigments, d'autre part dans le nombre respectif des chromatophores de chaque catégorie.

1° *Modifications dans la quantité des différents pigments :* Sur fonds noir et blanc, mêmes résultats.

a. Grands chromatophores jaune-rouge des raies : Dès le premier mois le pigment rouge disparaît et l'on observe une diffusion de pigment bleu. Le pigment jaune diminue mais est toujours présent trois mois après.

b. Petits chromatophores jaune-rouge du fond : Après un mois la quantité des deux pigments est pratiquement inchangée; elle diminue un peu après deux mois; mais alors ces petits chromatophores du fond sont plus gros que ceux des raies.

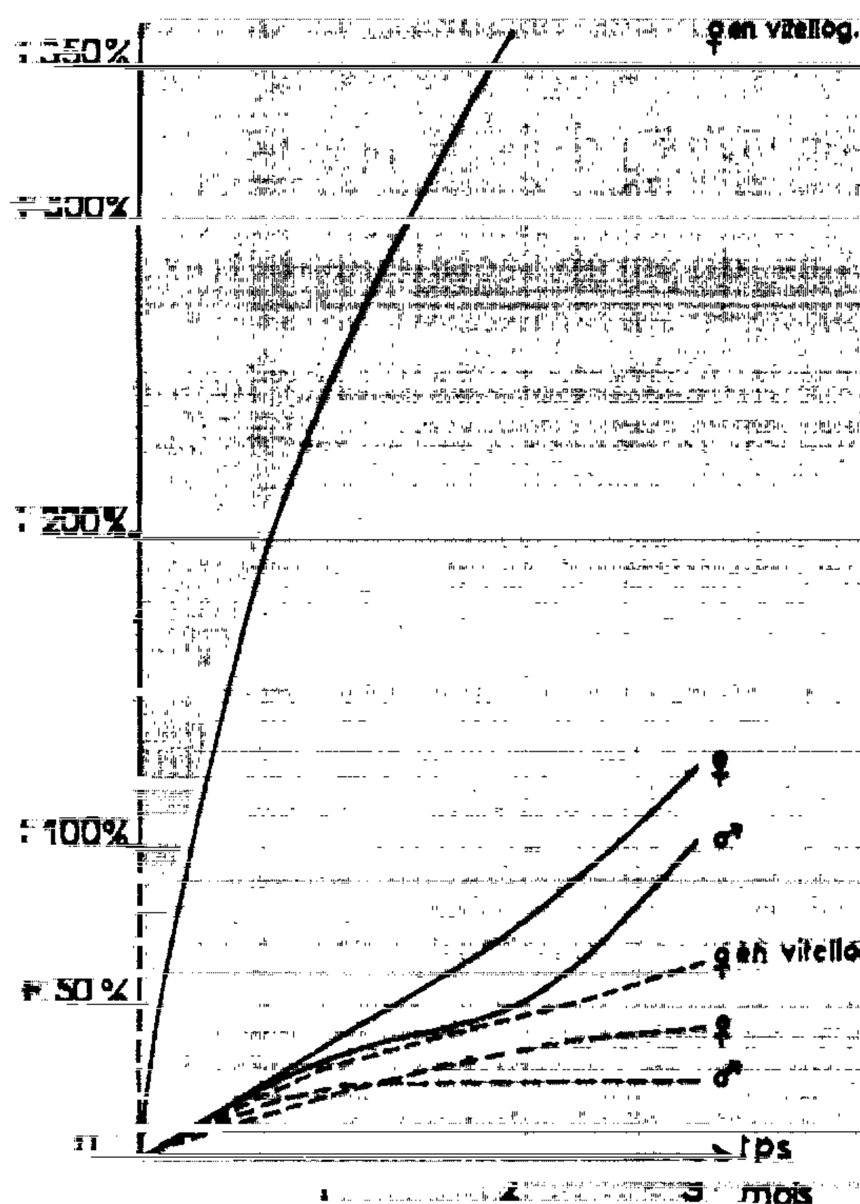
c. Grands chromatophores blanc-rouge : Pas de changement notable.

2° *Modifications dans le nombre des chromatophores des trois catégories :* Les chiffres correspondent aux moyennes des pourcentages évalués par rapport au nombre initial.

a. Grands chromatophores jaune-rouge des raies : Diminution très faible sur fond noir, plus marquée sur fond blanc où elle atteint — 19 % après deux mois.

b. Petits chromatophores jaune-rouge du fond : Sur fond noir, nombre à peu près inchangé; sur fond blanc, augmentation très progressive s'accentuant avec le temps (de + 18 % après un mois à + 35 % après trois mois).

c. Grands chromatophores blanc-rouge (*voir* graphique) : Dans tous les cas augmentation du nombre, mais toujours plus importante sur fond noir puisqu'elle peut atteindre après deux mois, + 360 % chez les ♀ en vitellogenèse alors que chez les mêmes sur fond blanc, elle n'est que de + 46 %. De plus, des plages blanches de chromatophores non indivi-



Influence de la couleur du fond (noir en traits continus, blanc en traits discontinus) sur l'augmentation du nombre des chromatophores blancs après ablation des pédoncules oculaires chez *Leander serratus*. En ordonnée, moyenne des pourcentages évalués par rapport au nombre initial des chromatophores.

dualisables entre eux (et pour cette raison non considérés dans les comptages) apparaissent sur les premiers pleurites abdominaux des ♀ adultes seulement (en vitellogenèse ou non) mais on sait (³) qu'elles se forment normalement chez les ♀ ovigères. Ainsi, les courbes d'augmentation du pourcentage des chromatophores en fonction du temps mettent en évidence l'importance respective des variations quantitatives liées au sexe et à l'état physiologique des animaux : augmentation beaucoup plus importante chez les ♀ en vitellogenèse que chez les ♂; les résultats relatifs aux ♀ sans vitellogenèse sont intermédiaires. De plus, la couleur du fond a une action évidente sur l'accroissement du nombre des chroma-

tophores chez ces animaux privés de pédoncules oculaires : le fond noir induit une élévation de pourcentage nettement plus importante.

B. CONCLUSIONS. — Ces résultats obtenus après ablation des pédoncules oculaires doivent être comparés avec ceux, aboutissant chez les *Leander serratus* normaux, aux changements de couleur morphologiques qui se définissent toujours par les deux mêmes catégories de faits :

1° *Évolution quantitative des pigments des différentes catégories de chromatophores :* Chez les animaux normaux, le fond noir provoque l'augmentation des pigments jaune et rouge et la diminution du blanc; le fond blanc induit la réduction de tous les pigments et particulièrement la disparition la plus rapide du pigment rouge des petits chromatophores jaune-rouge du fond. Chez les animaux privés de pédoncules oculaires, la couleur du fond n'a pas d'influence et le pigment rouge des grands chromatophores jaune-rouge des raies disparaît totalement très rapidement tandis que tous les autres pigments ne subissent que peu ou pas de changement. En conséquence, il semblerait que les formations endocrines pédonculaires soient aptes à contrôler le maintien électif de ce pigment rouge dans les chromatophores préexistants des raies, pigment qui, après ablation des yeux, perdrait toute stabilité.

2° *Évolution numérique des différentes catégories de chromatophores :* Les grands chromatophores jaune-rouge des raies présentent chez les animaux normaux et chez les opérés une évolution dans le même sens; il apparaîtrait que l'ablation des pédoncules oculaires ne les affecte numériquement que peu ou pas. Knowles [6] a montré que cette catégorie de chromatophores est sous le contrôle des organes post-commissuraux : aussi il semble qu'une ablation des pédoncules oculaires n'ait pas, sur leur nombre, de conséquence importante. Les petits chromatophores jaune-rouge du fond subissent une évolution en sens inverse chez les animaux normaux et chez les opérés : sur fond blanc, chez les normaux, diminution et chez les opérés, augmentation; sur fond noir, à une augmentation rapide et importante de cette catégorie de chromatophores chez les animaux non opérés s'oppose une absence de variation chez les animaux privés de pédoncules. Selon le même auteur [6], ces chromatophores du fond sont sous le contrôle de la glande du sinus, qui, après suppression, n'intervient plus ici. Ces faits seraient en faveur de l'hypothèse d'un contrôle endocrinien commun des réactions chromatiques physiologiques et morphologiques. Quant aux grands chromatophores blanc-rouge, ils évoluent dans le même sens sur fond blanc chez les témoins et chez les opérés, et en sens opposé sur fond noir; une meilleure connaissance de ces chromatophores est nécessaire pour formuler une hypothèse valable sur leur contrôle numérique [7].

Les chromatophores blancs mettent en évidence des différences réactives liées au sexe et à l'état physiologique des animaux (différences valables aussi pour les deux autres catégories de chromatophores); j'avais établi

des faits analogues chez d'autres Crevettes et en particulier chez *Athanas nitescens* ([8]). Enfin, l'augmentation plus importante de ces chromatophores sur fond noir (+ 360 %) que sur fond blanc (+ 46 %) fait apparaître une influence de la couleur du substrat en l'absence des yeux : on peut supposer avec différents auteurs [([9]), ([10])] l'existence d'une ou de plusieurs autres formations photosensibles dont la réceptivité expliquerait ces changements chromatiques morphologiques variables avec la couleur du fond même après ablation des pédoncules oculaires.

(*) Séance du 17 juin 1963.

([1]) E. M. STEPHENSON, *Nature*, 133, 1934, p. 912.
([2]) L. H. KLEINHOLZ et J. H. WELSH, *Nature*, 140, 1937, p. 851.
([3]) C. PASTEUR-HUMBERT, *Nature*, 196, 1962, p. 790.
([4]) C. CHASSARD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3477.
([5]) F. G. W. KNOWLES et H. G. CALLAN, *J. Exp. Biol.*, 17, 1940, p. 262.
([6]) F. G. W. KNOWLES, *Endeavour*, 14, 1955, p. 95.
([7]) D. B. CARLISLE et F. G. W. KNOWLES, *Cambridge University Press*, 1959.
([8]) C. CHASSARD, *Cah. Biol. Mar.*, 1, 1960, p. 453.
([9]) C. L. PROSSER, *J. Cell. and Comp. Physiol.*, 4, 1934, p. 363.
([10]) D. KENNEDY, *Am. J. Ophthalmol.*, 46, 1958, p. 21.

(*Station Biologique de Roscoff*
et *Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Purification d'un facteur gonadotrope de l'hypophyse d'un Téléostéen, la Carpe* (Cyprinus carpio *L.*). Note (*) de M. **Yves Alain Fontaine** et Mlle **Elisabeth Gérard**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les extraits hypophysaires de Téléostéens comme ceux de Mammifères (ceux-ci surtout par leur fraction LH) produisent la libération des spermatozoïdes chez la Grenouille. Le facteur responsable de cette activité dans l'hypophyse de Carpe a été partiellement purifié; le produit obtenu est, sur ce test, équipotent à LH-NIH-S_1, mais il est différent de la LH de Mammifères.

Un contrôle hypophysaire des gonades a pu être mis en évidence chez tous les Vertébrés mais l'analyse de son mécanisme n'a pas été faite chez les Vertébrés inférieurs, en particulier les Téléostéens. Pour y parvenir il conviendrait d'abord de définir valablement le ou les facteurs gonadotropes présents dans l'hypophyse des Téléostéens, et ce but ne nous semble pouvoir être atteint qu'à deux conditions :

D'une part, les dosages doivent être effectués sur des Vertébrés inférieurs car les extraits d'hypophyses de Téléostéens ont sur les Mammifères des actions anarchiques, comme le montre l'ensemble de la bibliographie [1]; on peut observer une action positive faible mais en général atypique, n'augmentant pas avec la dose [2]; une action antagoniste se manifeste même parfois [3].

D'autre part, ce sont des fractions purifiées qui doivent être étudiées, de manière à préciser les différents types d'activité éventuellement présents dans l'hypophyse.

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris le travail décrit ici : nous avons cherché à purifier le facteur de l'hypophyse de Téléostéen qui provoque la libération des spermatozoïdes chez la Grenouille; en effet, cette réponse qui augmente avec la dose d'hypophyses de Téléostéens (dans un intervalle convenable) permet d'en mesurer valablement un pouvoir gonadotrope [4].

Méthodes. — La mesure du pouvoir gonadotrope est effectuée selon le protocole décrit [4] sur des grenouilles (*Rana esculenta*). La LH de Mammifères est très active sur ce test et nous avons étalonné chaque lot de grenouilles avec LH Armour 227-80, ou avec LH-NIH-S_1, ces deux produits apparaissant sensiblement équipotents (tableau I). Ceci nous permet d'exprimer l'activité de préparation d'hypophyses de Téléostéens en « milligrammes de LH » (standard). Ce mode d'expression commode doit toutefois être considéré avec prudence car certains résultats suggèrent que l'activité relative d'hormones d'origine zoologique différente peut varier avec la saison. Plus généralement d'ailleurs, le fait d'utiliser ces LH de Mammifères comme référence ne préjuge en rien des caractères du

facteur gonadotrope de Téléostéen étudié ici, facteur dont, en fait, nous pouvons dire maintenant qu'il est différent de la LH de Mammifères.

Les techniques biochimiques utilisées sont analogues à celles qui ont été employées par Condliffe et coll. pour la purification de la TSH et décrites précédemment [(5), (6)]. Les filtrations sur Gels Sephadex ont été effectuées selon Flodin et Killander (7). La purification a été entreprise sur une poudre acétonique d'hypophyses de carpes, fournie par les Stoller Fisheries (Spirit Lake, Iowa, U. S. A.); on sait, en effet, que l'hypophyse de Carpe possède une activité gonadotrope particulièrement élevée (1).

TABLEAU I.

Comparaison des activités gonadotropes de divers produits, par le test de libération des spermatozoïdes chez la Grenouille (*).

	Produit.								
	Hypophyse de Carpe (poids sec).		LH-NIH-S_1-		LH Armour lot n° 227-80.		Facteur gonadotrope, purifié.		
Dose (μg)..........	50.	100.	4.	8.	4.	8.	4.	8.	12.
Nombre de grenouilles positives/Nombre de grenouilles injectées...	2/10	15/20	1/9	6/10	2/10	6/10	1/10	6/10	10/10

(*) Dans cet ensemble de dosages réalisé au printemps, D 50 % est d'environ 7 μg pour la LH Armour, plus élevé que le chiffre de 2 μg déterminé précédemment (4). Dans d'autres séries de dosages, en hiver, nous avons retrouvé cette dernière valeur.

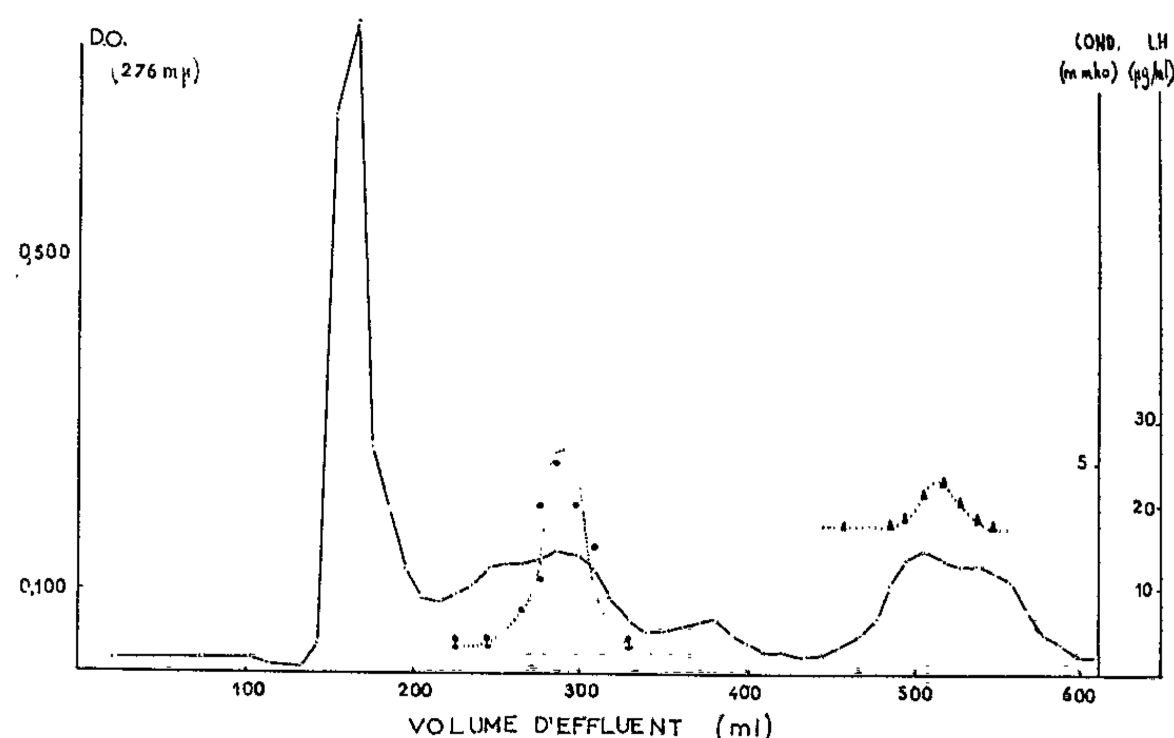


Fig. 1. — Filtration sur Gel Sephadex G 100 (colonne : l = 110 cm, d = 2 cm; NH_4HCO_3 0,1 M) d'un extrait salin de poudre acétonique d'hypophyse de Carpe (150 mg extrait par 3,5 ml).

———• Densité optique à 276 mμ.

▲- - - - -▲ Conductivité en mmho.

● . . . . ● Activité gonadotrope (équivalence en microgrammes de LH Armour, lot n° 227-80).

Résultats. — Le facteur actif facilement extrait par une solution de NaCl à 1 ou 2 % peut être déjà très purifié (environ 20 fois) par une seule filtration sur Gel Sephadex G 100 (*fig.* 1). Cette filtration permet de

séparer l'activité, qui est notablement retardée, de la masse des grosses molécules qui ne le sont pas : elle permet aussi d'estimer la taille moléculaire du facteur actif. Le coefficient d'exclusion est, pour celui-ci, du même ordre ou un peu supérieur à celui de la TSH de Téléostéens dont le poids moléculaire est d'environ 31 000 ([6]). Celui du facteur gonadotrope est donc probablement légèrement inférieur à ce chiffre. L'inconvénient de cette procédure est qu'elle permet seulement une purification à faible échelle car un volume limité peut être placé sur la colonne de G 100. Une méthode toute différente permet elle aussi d'éliminer la majeure partie des grosses molécules non retardées sur G 100. C'est la technique de percolation alcoolique mise au point par Bates et coll. ([8]) pour l'extrac-

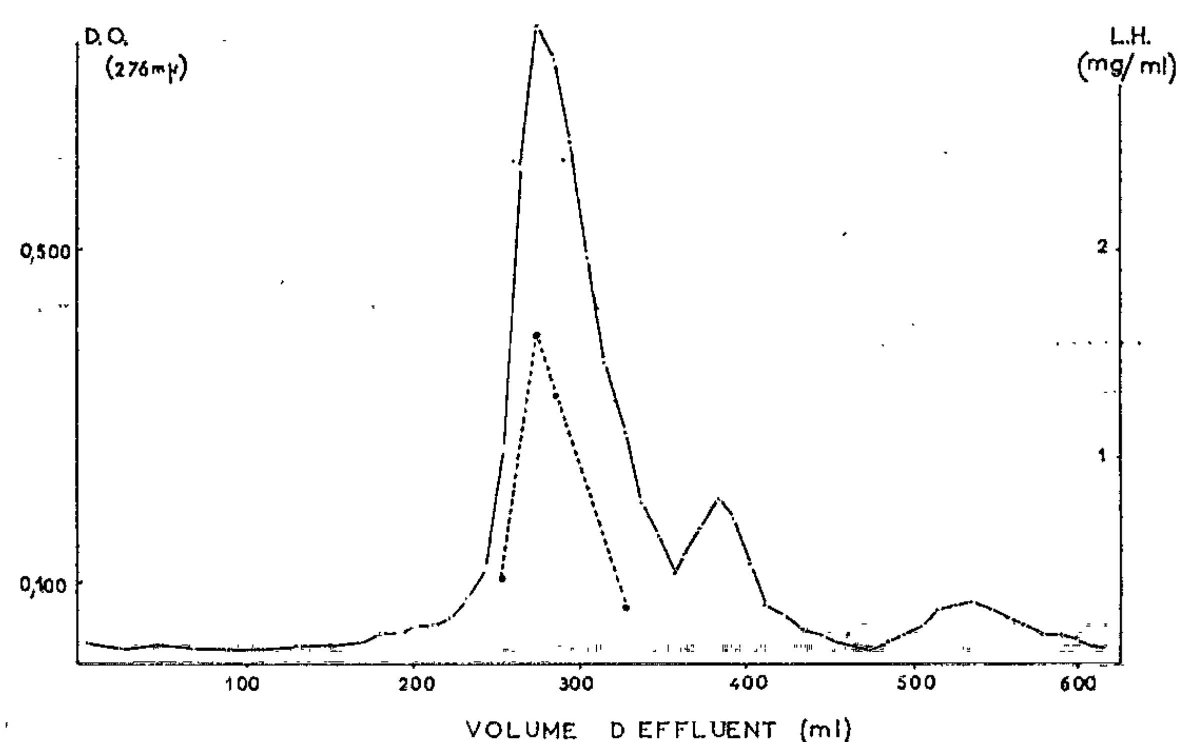


Fig. 2. — Filtration sur Gel Sephadex G 100 (colonne : l = 110 cm, d = 2 cm); NH_4HCO_3 0,1 M) de la fraction active après chromatographie sur DEAE-C.
•———• Densité optique à 276 mμ.
●-----● Activité gonadotrope (équivalence en milligrammes de LH Armour, lot n° 227-80).

tion de la TSH. Comme la TSH, le facteur gonadotrope est extrait par les solutions, saturées en NaCl, contenant entre 76 et 57 % d'éthanol, avec un rendement satisfaisant de 60 à 80 % en moyenne selon les expériences.

Une telle procédure d'extraction a été appliquée à 2 g de poudre acétonique d'hypophyse de Carpe (activité gonadotrope totale équivalente à environ 160 mg de LH standard, tableau I); la fraction contenant l'activité a été ensuite concentrée à l'évaporateur rotatif et filtrée sur Sephadex G 50 (tampon glycinate de Na^+, pH 9,2, 0,001 M en Na^+). La fraction active non retardée sur G 50, a été passée sur une colonne de DEAEC préalablement équilibrée avec ce même tampon ([9]). Aucune activité n'était décelable dans la faible partie des protéines non adsorbées alors que c'est dans cette fraction, soulignons-le, qu'apparaît l'activité LH dans le cas de l'hypophyse de Bœuf ([5]). L'élution a été réalisée par un gradient de force ionique et un important pic de protéines, auquel

était associée presque toute l'activité recouvrée, a été élué pour une concentration du tampon d'environ 0,01 M. Après concentration, cette fraction active (environ 60 mg de LH) a été filtrée sur G 100 (*fig.* 2). On constate l'apparition d'un pic de protéines sensiblement à la place même où l'activité gonadotrope de l'extrait brut avait été localisé (*fig.* 1) (les deux expériences ont été réalisées sur la même colonne avec le même tampon). L'activité est effectivement associée à ce pic.

Après lyophilisation, on obtient 50 mg d'une poudre sensiblement équipotente à la LH standard (tableau I). Ce produit qui représente 2,5 % en poids du matériel de départ est environ 11 fois plus actif que celui-ci. Le rendement final en activité est donc d'environ 25 %, la majeure partie de la perte d'activité s'étant produite durant la chromatographie sur DEAEC et aussi à la lyophilisation. Bien entendu ce produit est encore impur; il a, par exemple, une activité thyréotrope, sur la truite à jeun, assez forte (0,16 U. I/mg) et divers essais tendant à une purification supplémentaire sont en cours.

En conclusion le facteur, présent dans les hypophyses de Carpe, qui provoque la libération des spermatozoïdes chez la Grenouille, a été partiellement purifié. Le produit obtenu est équipotent à LH-NIH-S_1, c'est-à-dire actif à la dose de quelques microgrammes. La taille moléculaire de la substance active est légèrement inférieure à celle de la TSH de Téléostéen, c'est-à-dire que son poids moléculaire est sans doute légèrement inférieur à 30 000. Ce facteur se distingue nettement de la LH de Mammifères (facteur des hypophyses de Mammifères le plus actif sur le test utilisé ici) par son comportement vis-à-vis des échangeurs d'ions. Il apparaît, en effet, comme une protéine beaucoup plus acide que cette dernière.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) G. E. PICKFORD et J. W. ATZ, *The physiology of the pituitary gland of fishes*, New-York Zoological Society, New-York, 1957.
(2) E. GÉRARD et Y. A. FONTAINE, Données non publiées.
(3) A. WOODHEAD, *J. Endoc*, 22, 1961, p. 421.
(4) M. FONTAINE et M. CHAUVEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 822.
(5) R. W. BATES et P. G. CONDLIFFE. *Recent Progress in Hormone Research*, 16, 1960, p. 309.
(6) Y. A. FONTAINE et P. G. CONDLIFFE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1963 (sous presse).
(7) P. FLODIN et J. KILLANDER, *Biochem. Biophys. Acta.*, 63, 1962, p. 403.
(8) R. W. BATES, M. M. GARRISON et T. B. HOWARD, *Endoc.*, 65, 1959, p. 7.
(9) P. G. CONDLIFFE et R. W. BATES, *J. Biol. Chem.*, 223, 1956, p. 843.
(10) R. K. MEYER, J. LEONORA et W. H. MC SHAN dans *Human pituitary gonadotropins*. 1961, (A. Albert éd.) C. C. Thomas, Springfield. III.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Muséum d'Histoire naturelle, 7, rue Cuvier, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Importance de la pression sanguine dans l'extension des ailes chez le jeune Papillon de Bombyx mori* L. Note (*) de MM. **Jean-Jacques Bounhiol** et **Robert Moreau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'extension des ailes à l'émergence est attribuée par la plupart des auteurs ([1]) au sang qui s'infiltre sous pression dans la cavité lamellaire de l'aile ou à un gonflage par de l'air trachéen aspiré au niveau des stigmates par les trémulations des ailes ([2]) mais peu d'expériences précises sont citées à l'appui.

Pour notre part, les aspects successifs des ailes de l'émergence à l'extension complète ont été observés de minute en minute sur des centaines de *Bombyx*.

L'aile, sac déformable à l'émergence, s'allonge et se dresse parallèlement au plan sagittal puis se rabat perpendiculairement à lui et continue à augmenter un peu sa surface, tout en perdant du poids, avant d'être figée par la dessication.

Pression sanguine.	Déglutition d'air.	Nombre d'ailes impliquées.	Allongement moyen du temps d'extension (mn).
(—)	″	″	+10
(+)	″	″	—5 à 6
″	⊗	″	+5 à 6
(—)	⊗	″	+15
″	″	()	—2 à 5

Légende : ″, Phénomènes demeurant naturels; (—), diminution de la pression sanguine; (+), augmentation de la pression sanguine; ⊗, cautérisation de la bouche avant l'émergence; (), nombre d'ailes décroissant.

Le rabattement des ailes, spécial aux Hétérocères, mais facile à noter, se produit en 13 à 15 mn suivant les races (1 mn de plus pour les ♀). Cette durée a été prise pour temps de référence « expansion », dans ce qui suit, bien que l'extension maximale ne soit pas encore tout à fait atteinte à ce moment.

La réalité de l'affusion sanguine a été prouvée par les faits suivants :

1. L'extension naturelle commence par la racine et gagne progressivement l'extrémité.

2. Dans certains cas, on voit sous la loupe binoculaire, la progression du sang sous la forme d'une tache colorée.

3. Si les essais de cautérisation, de garrotage de la racine de l'aile n'ont pu donner de résultats constants et imputables à la seule ischémie, la diminution globale de la pression sanguine donne des résultats très significatifs.

Ainsi : l'amputation d'une aile provoque une hémorragie (alors que celle d'une patte ou une lésion ailleurs n'en donne pas) preuve d'un afflux sanguin aux racines des ailes. La durée de l'expansion des ailes restantes d'un amputé demande 28 à 30 mn (témoins : 15 mn).

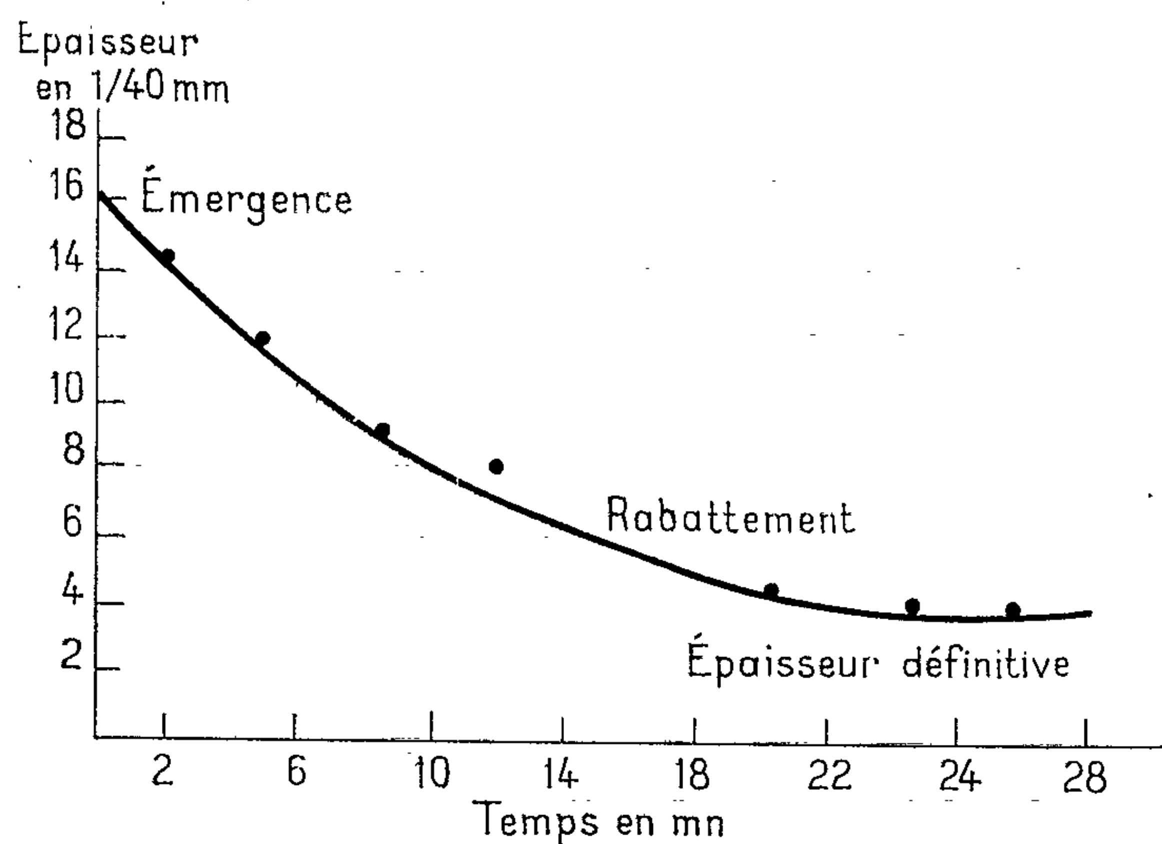


Fig. 1. — Graphique représentatif de la variation de l'épaisseur de l'aile.

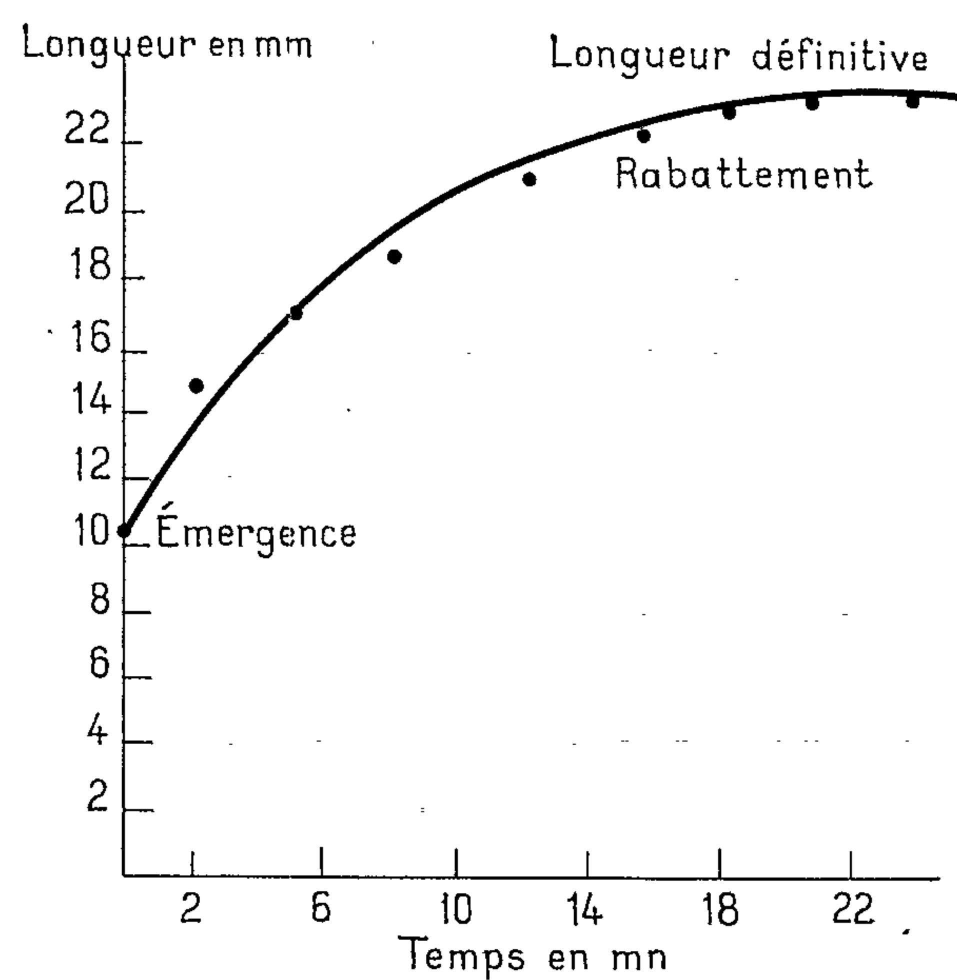


Fig. 2. — Graphique représentatif de la variation de la longueur de l'aile.

4. L'augmentation de la pression par des injections de liquide de Ringer, 3 à 8/10 de millilitre, à des « pré-imagos » (nymphes âgées contenant le papillon s'apprêtant à émerger) provoque une réduction tout aussi remarquable du temps d'expansion : 10, 9, 11, 10, 11, 10 et 9 mn (témoins : 15 à 17 mn).

Si après ces injections, on ligature le corps entre le thorax et l'abdomen, l'étalement ne se fait pas, bien que les organes pulsatiles, les ganglions nerveux thoraciques et le cerveau restent en relation avec les ailes. Le cœur, bloqué en arrière, serait donc nécessaire (ainsi que peut-être d'autres organes abdominaux) pour pousser le sang dans les ailes.

Le temps d'expansion a pu, par ces procédés hypertenseurs, être abaissé à 5 mn, mais pas au-dessous (témoins : 15 mn).

5. Après avoir déversé sa salive pour dissocier le cocon qui l'emprisonne, l'imago déglutit de l'air et son jabot initialement flasque devient un énorme ballonnet distendu.

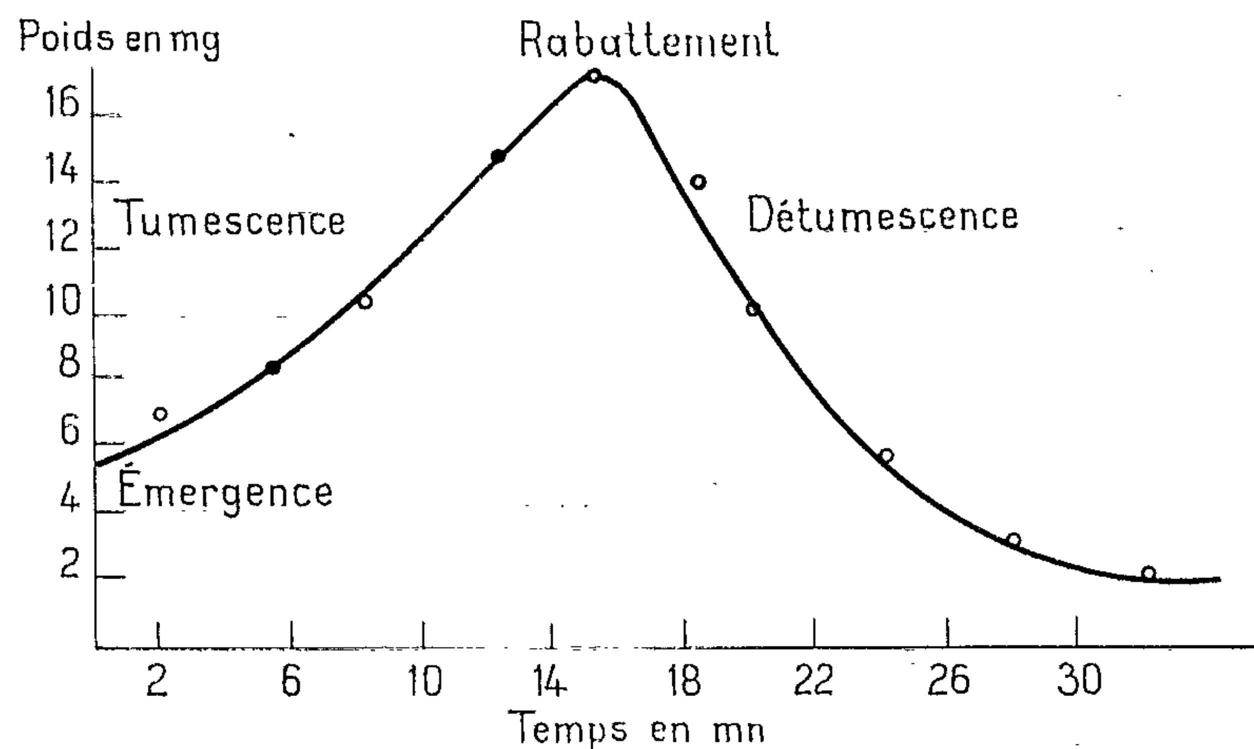


Fig. 3. — Graphique représentatif de la variation du poids de l'aile.

Ce phénomène a été considéré comme susceptible d'exagérer la pression sanguine. En effet, des imagos dont la bouche a été cautérisée précocement mettent beaucoup plus de temps que les témoins, mais arrivent cependant à étaler leurs ailes.

La cautérisation de la bouche de « préimagos », technique permettant au choc opératoire d'être amorti quand l'animal déploiera ses ailes, entraîne quand même un retard, de 5 mn, par rapport aux témoins. Une injection de liquide de Ringer complémentaire compense en partie la perte de pression provoquée par la vacuité du jabot (retard d'expansion réduit à 2 ou 3 mn).

Inversement, les effets d'une hémorragie provoquée et de l'obturation buccale s'ajoutent : le temps d'expansion double, atteignant 30 mn; parfois même l'expansion est empêchée.

Les témoins de contrôle saignés, mais non cautérisés, présentent un jabot beaucoup plus volumineux que normalement, ce qui semble prouver un effort compensateur.

6. Une autre façon d'augmenter indirectement la pression sanguine dans les ailes est de diminuer le nombre d'ailes.

En extirpant chez la chenille certains bourgeons alaires, assez tôt pour que les cicatrices ne gênent pas l'émergence, on peut obtenir des papillons « monoptères », « diptères », « triptères » ?

Or le temps d'expansion des ailes restantes, malgré une certaine irrégularité, est d'autant plus bref que l'imago a moins d'ailes à déployer : « Monoptères » : 7 et 8 mn; « Diptères » : 9, 10, 11, 12 et 17 mn; « Triptères » : 12 et 14 mn.

Les facteurs qui, normalement, déclenchent la montée de la pression sanguine, notamment les stimulations nerveuses, sont à l'étude, mais dès maintenant il nous apparaît que la résorption du liquide exuvial (transcutanée ou buccale) accomplie à un moment convenable pendant les jours qui précèdent l'émergence, est un événement important qui conditionne le bon déploiement des ailes.

(*) Séance du 27 mai 1963.

(1) HUNTER, IMMS, PORTIER, WIGGLESSWORTH et P. GRASSÉ (Traité divers).

(2) G. GUIGNON, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1937.

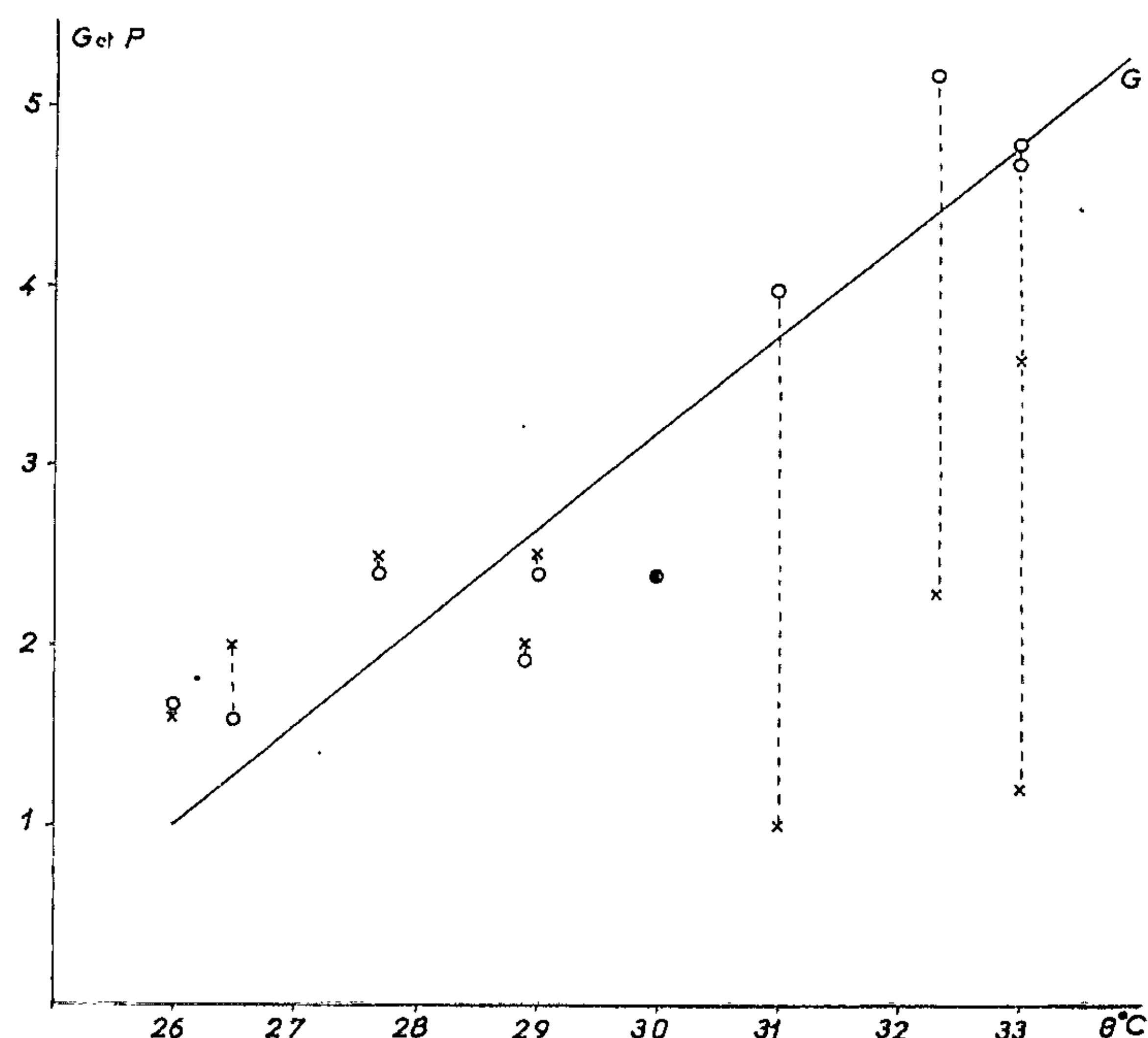
(*Biologie animale S. P. C. N., Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

BIOLOGIE. — *Action différentielle de la température sur le débit ovarien et la ponte chez la Guêpe Poliste* (Polistes gallicus *L. et* Polistes nimpha *Christ., Hyménoptères Vespides*). Note (*) de M. **Alain Strambi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Quand on connaît la durée de la croissance d'un ovocyte (C), on peut calculer le débit du germarium (g) si l'on considère que le nombre d'ovocytes (N) visibles d'un ovariole est égal au produit de g par C, car $g = N/C$ [1]. Si l'on admet un fonctionnement simple et uniforme des ovarioles, la cadence de ponte (P) est égale à la différence entre la cadence d'émission des ovaires G ($= 6g$) et celle de la dégénérescence des ovocytes D, d'où

$$G = P + D.$$

Dans cette Note, nous exposons les résultats de travaux portant sur l'action de la température à l'égard de ces différents termes. Nous avons opéré dans les conditions précédemment exposées [1]. La température (θ) est une moyenne pondérée qui tient compte des séjours hors de la cage des guêpes passant la nuit dans des étuves. Les observations concernant le débit ovarien (O) et la cadence de ponte (X) sont condensées dans le graphique de la figure 1.



Dans les limites de température considérées, on constate que le débit ovarien croît avec la température (loi de van't Hoff). On note, par contre, que la ponte de la guêpe ne suit pas du tout la même progression. Alors que

pour les faibles températures elle coïncide avec le débit ovarien, elle devient très discordante dans les hautes températures, où ses valeurs restent toujours très inférieures. Il s'ensuit qu'à ce moment, se produit une forte dégénérescence des ovocytes, qui contraste avec un faible taux aux températures plus basses — les dissections le confirment. Il est peu probable que ce phénomène soit *directement* imputable à des réactions physiologiques. Il est sans doute la conséquence d'un changement dans le comportement de la guêpe.

Effectivement, sur le plan éthologique, Éd.-Ph. Deleurance a constaté que, par fortes chaleurs, la ponte des fondatrices fléchit et que ces dernières tendent à abandonner leur nid. La régulation thermique par ventilation et apport d'eau, disposée sous forme de gouttelettes, est commandée par la présence de couvain larvaire ou operculé. Sur un gâteau qui ne contient que des œufs, on observe très rarement la ventilation et jamais d'apport d'eau. Nous voyons dans cette différence de traitement un correctif éthologique d'emplacement : si le nid, fondé au printemps, se révélait déjà, par son exposition, dans une situation intenable, il est évident que le couvain ne résisterait pas aux chaleurs de l'été.

Du point de vue de la motivation, nos résultats concordent avec les observations générales chez l'insecte : la ponte dépend de stimulations que la gonade ne contrôle pas impérativement.

Enfin, on remarquera l'opposition qui existe entre les phénomènes de comportement, caractérisés par leur discontinuité, et les phénomènes physiologiques, qui expriment sans rupture l'action des facteurs externes.

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) A. STRAMBI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2012.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie,*
Service de Comportement animal,
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

GÉNÉTIQUE. — *Fractionnement des mucopolysaccharides urinaires dans la maladie de Morquio* (1). Note (*) de MM. **Pierre Maroteaux** et **Maurice Lamy**, présentée par M. Robert Debré.

Le fractionnement sur colonne de Dowex des mucopolysaccharides urinaires a montré dans la maladie de Morquio une élévation de la fraction de chondroïtine-sulfate (A ou C) et l'apparition d'une importante fraction anormale probablement voisine du keratosulfate.

La maladie qui porte le nom de Morquio est caractérisée par un ensemble malformatif complexe portant sur le squelette. Ces anomalies, qui se traduisent par un nanisme sévère, avec brièveté du tronc, ont été bien décrites dans les travaux de Morquio (2) et de Brailsford (3). Il convient toutefois de compléter ces descriptions initiales en insistant sur la fréquence des opacités cornéennes et d'une légère surdité. Celles-ci, associées à un tableau radiologique très défini, confèrent à la maladie de Morquio une nette individualité.

Cette dernière est confirmée par l'étude biologique qui permet avec certitude de l'isoler de la maladie de Hurler, malgré quelques ressemblances superficielles (opacités cornéennes, surdité).

Nous avons déjà souligné l'excrétion excessive de mucopolysaccharides acides dans les urines, le taux des acides hexuroniques étant à peu près le double du taux normal (4). Ce fait a du reste été confirmé ultérieurement [(5), (6)] et certains auteurs ont mis en évidence l'existence de kératosulfate dans les urines (7).

Méthode. — Elle est fondée sur l'isolement des mucopolysaccharides par la technique de di Ferrante et Rich légèrement modifiée (8). La précipitation par le bromure de céthyl-triméthyl-ammonium est suivie de quatre lavages à l'alcool, puis à l'acétate de sodium et enfin d'une précipitation par l'alcool.

Les mucopolysaccharides sont ensuite fractionnés sur colonne de Dowex, à l'aide de solutions de chlorure de sodium à concentrations croissantes (0,50, 1,25, 1,50, 2, 3 et 4 M).

L'étude du rapport carbazol-naphtorésorcinol, celle de la résistance à l'hyaluronidase et la chromatographie sur papier des hexosamines, après hydrolyse acide, complète l'identification des différentes fractions.

Cette méthode peut être menée à bien avec des faibles quantités d'urines (200 à 300 ml dans la maladie de Morquio, 400 ml chez l'enfant normal).

Résultats. — Chez le sujet normal, trois fractions sont obtenues pour des concentrations de chlorure de sodium de 1,25, 1,50 et 2 M. La fraction qui correspond au chondroïtine-sulfate A ou C est de loin la plus importante.

Dans la maladie de Morquio, il y a une élévation légère de la fraction 1,50 M (chondroïtine-sulfate A ou C) et surtout l'apparition d'une importante frac-

tion anormale dans la concentration 3 M de ClNa. Nous avons pu vérifier ces faits chez six malades dont les urines ont été étudiées. La dernière fraction obtenue semble s'apparenter au kératosulfate car son fractionnement est identique, elle contient de la glucosamine et elle est dépourvue d'acide hexuronique ainsi que le montre la réaction au carbazol. Des recherches sont toutefois nécessaires pour en préciser la structure exacte.

Nous avons étudié également deux cas qui simulaient la maladie de Morquio mais qui en différaient par certains éléments cliniques et radiologiques, absence d'opacités cornéennes en particulier. Dans ces cas, proches de ceux de Dyggve (9), nous avons trouvé également une élévation des mucopolysaccharides acides mais cette élévation portait essentiellement sur la fraction 1,5 M (chondroitine-sulfate A ou C). Dans un cas, la fraction 3 M était présente mais en quantité bien inférieure à celle que nous avons observée dans la maladie de Morquio, dans le second elle était absente.

Dans la maladie de Hurler, il y a une nette augmentation de la fraction 1,25 M et plus encore de la fraction 2 M; ces fractions correspondent respectivement à l'héparitine-sulfate et au chondroitine-sulfate B.

L'étude biochimique permet donc d'individualiser avec certitude la maladie de Morquio et de la séparer nettement des maladies voisines et de la maladie de Hurler avec laquelle certains auteurs ont tenté de la confondre.

L'existence d'une élévation du taux des mucopolysaccharides urinaires ne doit pas faire considérer la maladie de Morquio comme une maladie de surcharge. L'étude de biopsies osseuses, hépatique et cornéenne que nous avons pu mener à bien ne nous a, en effet, pas montré de surcharge. Il nous paraît donc plus probable d'admettre qu'une anomalie de la structure des mucopolysaccharides est responsable des troubles de la croissance des cartilages ainsi que des anomalies de la cornée; ces tissus étant particulièrement riches en mucopolysaccharides acides.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Travail réalisé avec la collaboration technique de Mlle M. Foucher.

(2) L. Morquio, *Bull. Soc. Pédiat. Paris*, 27, 1929, p. 145.
(3) J. F. Brailsford, *Amer. J. Surg.*, 7, 1929, p. 404.
(4) P. Maroteaux et M. Lamy, *Rev. franc. Études Clin. Biol.*, 6, 1961, p. 481.
(5) H. Zellweger, I. V. Ponseti, V. Pedrini, F. S. Stamler et G. K. von Noorden, *J. Pediatrics*, 59, 1961, p. 549.
(6) F. Panizon et V. Pedrini, *Acta Pædiatr. Lat.*, 15, 1962, p. 353.
(7) V. Pedrini, L. Lennzi et V. Zambotti, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 110, 1962, p. 847.
(8) N. di Ferrante et C. Rich, *J. Lab. Clin. Invest.*, 48, 1956, p. 491.
(9) H. V. Dyggve, J. C. Melchior et J. Clausen, *Arch. Dis. Child.*, 37, 1962, p. 525.

(Unité de Recherches de Génétique médicale,
Clinique de Génétique médicale,
Hôpital des Enfants Malades, 149, rue de Sèvres, Paris, 15e.)

GÉNÉTIQUE. — *Induction de la mutation « petite colonie » chez la Levure par le 5-fluorouracile* (¹). Note (*) de Mlle **Ethel Moustacchi** et M. **Herbert Marcovich**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le 5-fluorouracile induit, chez la levure *Saccharomyces cerevisiæ*, une mutation vers la déficience respiratoire. Les circonstances dans lesquelles cette mutation est produite suggèrent qu'elle pourrait être analogue à celle induite par les acridines, c'est-à-dire liée à la perte du déterminant cytoplasmique qui contrôle la respiration. Ce déterminant autoreproductible serait un RNA.

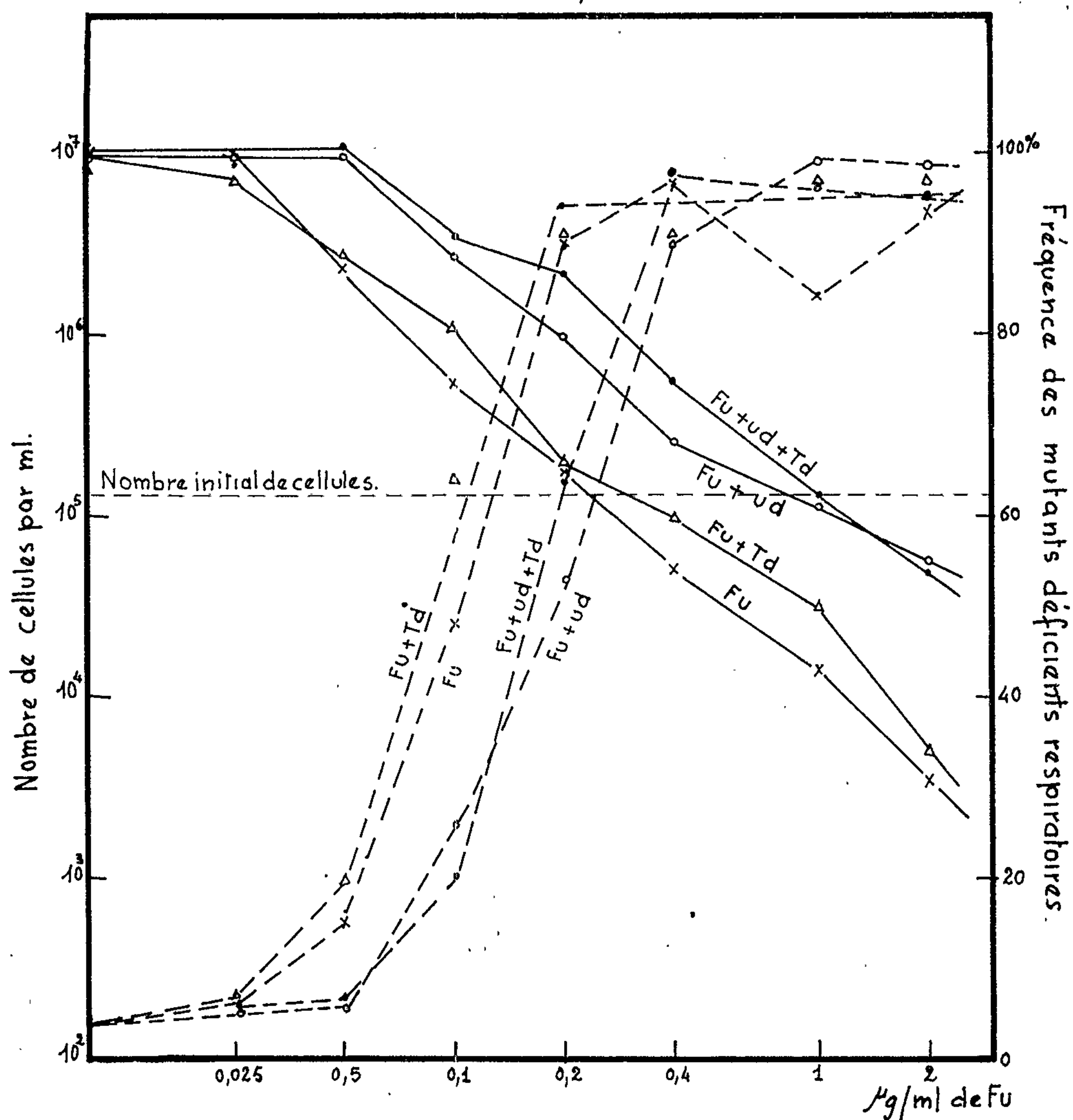
En 1949, Ephrussi et coll. (²) ont décrit une mutation « petite colonie » de la levure induite par l'acriflavine, caractérisée par l'inaptitude à utiliser les sucres par la voie aérobie (³), et liée à la perte irréversible d'un déterminant cytoplasmique autoreproductible (⁴). Puisque les acridines se combinent aux acides nucléiques, on peut se demander sur lequel d'entre eux, DNA ou RNA, porte cette action mutagène.

Dans des cultures de levures effectuées en présence de 5-fluorouracile (FU), on observe au bout de 24 h une fréquence très élevée de mutants « petites colonies ». Des renseignements sur la nature chimique du déterminant cytoplasmique sont donc susceptibles d'être fournis par le 5-fluorouracile (SFU). En effet, cet analogue de l'uracile est capable de s'incorporer exclusivement dans le RNA (⁵) et en même temps de bloquer l'activité de la thymidilate synthétase (⁶). Il est possible de distinguer entre ces deux mécanismes d'action au moyen d'antagonistes spécifiques du SFU : l'uridine et la thymidine.

La souche haploïde N 123 de *Saccharomyces cerevisiæ* (α-his$_1$) fournie par le Docteur Ogur, a été cultivée en milieu synthétique (⁷) en présence de concentrations croissantes de FU. Après 24 h de culture, avec aération à 30°C, on étale des échantillons sur milieu à l'extrait de levure gélosé et l'on incube à 30°C pendant 4 à 5 jours. On détermine le pourcentage de déficients respiratoires par la coloration par le triphényltétrazolium (T. T. C.) (⁸), ou par la croissance sélective sur un milieu au lactate (⁷). Aux faibles concentrations de FU (jusqu'à 2 µg/ml), les deux tests sont en très bon accord. Au-delà, la fréquence des mutants induits décroît et l'accord est moins bon entre le test au lactate et celui au TTC qui donne une estimation par excès. La thymidine (Td) et l'uridine (Ud) sont ajoutées en même temps que le FU, à la concentration de 100 µg/ml.

L'existence de colonies « festonnées », caractéristiques de l'induction de mutants cytoplasmiques (²), la forte proportion de petites colonies dans les cultures, leur apparition dans des conditions qui permettent une croissance importante, rappellent les circonstances dans lesquelles est induite la mutation vers la déficience respiratoire par les acridines. Dans les

mêmes conditions, aucune augmentation dans la fréquence des réversions $his_1^- \rightarrow his_1^+$ n'a été constatée. Dans la figure 1 sont tracées les courbes du nombre de levures survivantes, par millilitre, et la fréquence des mutants respiratoires induits en fonction de la concentration de FU, avec et sans Td et Ud.



Induction de mutants déficients respiratoires par le 5-FU.
Effet de Td et Ud.
Courbes en trait pleins : Nombre total de colonies.
Courbes en pointillé : Fréquence des mutants respiratoires.

Le nombre de cellules capables de former des colonies décroît avec la dose, en même temps que la fréquence des « petites » tend vers 1. La présence d'Ud déplace les courbes de survie et de fréquence de mutants vers les fortes doses, selon un facteur constant. La Td (seule ou associée à l'Ud) est sans activité décelable. L'absence d'effet de Td est surpre-

nante; on peut se demander si cela n'est pas lié à sa non-utilisation par les levures. Fait important, l'effet mutagène du FU s'observe dans des cultures qui sont le siège d'une croissance effective de la population, et où par conséquent le DNA a pu se synthétiser. Ceci rend peu plausible un mécanisme d'action mutagène associé à un blocage du DNA, à moins de supposer que le déterminant cytoplasmique soit un DNA plus sélectivement inhibé que le reste du génome (polymérases qui lui seraient spécifiques, ou forte teneur en thymine). Au contraire, l'antagonisme par l'Ud, bien que de faible amplitude, suggère que le déterminant du caractère respiratoire est un RNA dont le fonctionnement et la synthèse sont altérés par le FU. Il avait déjà été envisagé que le déterminant serait de nature mitochondriale (9).

L'induction de mutants « petites colonies » par le SFU. a été observée indépendamment par MM. F. Lacroute et P. Slonimski (10).

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) Ce travail a bénéficié de subventions de l'Atomic Energy Commission (U. S. A.) contrat N° AT (30-1)-2803, du Commissariat à l'Énergie atomique et de la collaboration technique de Mme M. O. Jouanneau.

(2) B. Ephrussi, H. Hottinguer et A. M. Chimènes, *Ann. Inst. Past.*, 76, 1949, p. 351-367.

(3) P. Slonimski, *Ann. Inst. Past.*, 76, 1949, p. 510-530.

(4) B. Ephrussi, P. L'Héritier et H. Hottinguer, *Ann. Inst. Past.*, 77, 1949, p. 64.

(5) E. Harbers, N. K. Chavouri et C. Heidelberger, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1255-1262.

(6) S. S. Cohen, J. G. Flacks, H. D. Barner, N. R. Loeb et J. Lichtenstein, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 1004-1112.

(7) P. Galzy et P. Slonimski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2423.

(8) H. Ogur et R. Saint-John et S. Nagai, *Science*, 125, 1957, p. 928-929.

(9) B. Ephrussi, P. Slonimski et Y. Yotsuyanagi, *Nature*, 176, 1955, p. 1207-1209.

(10) (*Bioch. Bioph. Res. Comm.* 1963. (sous presse.)

(Service de Radiobiologie et de Cancérologie, de l'Institut Pasteur.)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Le rôle des liaisons* H *dans l'interaction du RNA et des colorants basiques* in vitro. Note (*) de Mlle **Marianne Semmel** et M. **Joseph Huppert**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La métachromasie des colorants basiques mélangés avec le RNA varie suivant la longueur de la molécule, mais aussi en fonction du nombre de liaisons H existantes.

Nous avons décrit antérieurement que la réaction *in vitro* du RNA et des colorants basiques [Bleu de Toluidine (BT), Pyronine (Py)] se traduit par des modifications du spectre d'absorption du colorant. Ces modifications sont à la fois quantitatives (effet hypo- et hyperchrome) et qualitatives (déplacement du maximum d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes : métachromasie négative, ou vers des longueurs d'onde plus petites : métachromasie positive). Elles varient suivant les proportions du RNA et du colorant dans le mélange, ce qui permet de tracer des courbes de métachromasie en fonction du rapport de concentration RNA (exprimé en molarité de nucléotides) sur concentration du colorant (en molarité). Nous avons montré que de telles courbes diffèrent entre elles suivant le RNA utilisé et que leur analyse permet de distinguer des RNA de différent degré de polymérisation ([1]).

Toutefois, on pourrait se demander si la variation de la métachromasie est due uniquement à la différence de longueur de la chaîne polyphosphatée ou bien si elle est liée à d'autres propriétés de la molécule du RNA. Pour étudier ce problème nous avons suivi les changements de la réaction RNA-colorants après avoir traité le RNA par divers agents connus pour leur action sur la structure des acides nucléiques.

Nous avons utilisé le chauffage à 100° pendant 10 mn; la formaldéhyde, l'urée, la formamide et l'excès de Mg^{++}. Nous avons aussi employé la combinaison de certains de ces agents.

Le RNA a été extrait des cellules d'ascite Krebs II de la souris par le phénol en présence de bentonite ([1]) et précipité par l'éthanol. Le RNA ribosomal et le RNA soluble ont été séparés par précipitation avec du NaCl 1,5 M. Le RNA a été utilisé à des concentrations constantes, voisines de 15 μg/ml (soit environ 50 μM nucléotides). La concentration des colorants a été variée entre 17,3 et 44,3 μM pour la Py et entre 4,1 et 40,7 μM pour le BT et l'Acridine Orange (AO). Dans ces conditions on observe avec la Py la métachromasie négative et avec le BT et AO surtout la métachromasie positive. La formaldéhyde a été employée à une concentration de 0,59 M, la formamide à 0,9 M, l'urée à 0,23 M et le Mg^{++} à 0,01 M.

Toutes les réactions ont été faites dans du tampon phosphate pH 7 0,02 M. Toutes les expériences ont été comparées avec des témoins contenant les mêmes constituants à l'exception du RNA, et avec le même RNA n'ayant pas subi de traitement préalable.

L'absorption a été mesurée à trois longueurs d'onde, correspondant pour chaque colorant à l'orthochromasie (5 400 Å pour la Py, 6 350 Å pour le BT, 4 900 Å pour l'AO), à la métachromasie négative (5 600 Å pour la Py, 6 500 Å pour le BT, 5 050 Å pour l'AO) et à la métachromasie positive (5 150 Å pour la Py, 5 800 Å pour le BT, 4 600 Å pour l'AO). Le rapport de l'absorption à la longueur d'onde de la métachromasie positive ou négative sur l'absorption à la longueur d'onde de l'orthochromasie exprime l'importance de la métachromasie correspondante.

Pour chaque préparation des mesures de métachromasie ont été faites pour dix rapports de concentration du RNA sur concentration du colorant et pour les mêmes concentrations du colorant seul.

Pour la comparaison des différentes préparations de RNA et l'évaluation de la modification survenue comme suite de l'action des agents étudiés deux valeurs numériques se sont avérées utiles (leur signification sera discutée en détail ailleurs).

1° La « concentration critique » représente le rapport de concentration RNA-colorant pour laquelle la valeur numérique des métachromasies est égale à celle de la métachromasie du colorant seul à la même concentration. Pour tous les autres rapports de concentration, la métachromasie du mélange est soit inférieure, soit supérieure à celle du témoin.

	Pyronine (*).	Bleu de toluidine.	
	Métachromasie moyenne (négative).	Métachromasie (moyenne positive).	Concentration critique.
RNA ribosomal non traité	48,8	2,22	3,39
chauffé à 100°	41,8 (−14,3 %)	25,1 (+13 %)	3,99 (+ 17,6 %)
+ formaldéhyde	46,0 (− 5,7 »)	24,7 (+11,2 »)	4,16 (+ 22,6 »)
+ urée	48,2 (− 1,2 »)	26,9 (+21,1 »)	4,16 (+ 22,6 »)
+ formamide	44 (− 9,8 »)	22,8 (+ 2,7 »)	4,47 (+ 31,5 »)
+ formaldéhyde + urée	47 (− 4 »)	27,2 (+22,5 »)	4,73 (+ 39,4 »)
+ formaldéhyde, chauffé	37,3 (−23,5 »)	29,3 (+31,9 »)	>6,56 (+> 93,5 »)
+ Mg^{++}	9,1 (−77,2 »)	5,9 (−73,4 »)	2,52 (− 20 »)
+ Mg^{++} + urée	8,0 (−83 »)	4,2 (−81 »)	—
RNA soluble non traité	46,0	11,4	3,16
chauffée à 100°	36,1 (−21,5 %)	15,2 (+32 %)	4,42 (+ 39,3 %)
+ formaldéhyde	32,3 (−29,8 »)	14,8 (+30 »)	4,46 (+ 40,6 »)
+ urée	32,8 (−28,6 »)	16,1 (+42 »)	5,50 (+ 73,1 »)
+ formamide	31,6 (−31,3 »)	13,9 (+23 »)	4,47 (+ 40,9 »)
+ formaldéhyde + urée	23,9 (−48 »)	16,3 (+44 »)	>6,56 (+>106 »)
+ formaldéhyde, chauffé	35,3 (−23,2 »)	20,5 (+73 »)	>6,56 (+>106 »)
+ Mg^{++}	4,1 (−91 »)	1,8 (−87 »)	2,70 (− 14,3 »)
+ Mg^{++} + urée	5,7 (−89,7 »)	4,2 (−81 »)	2,45 (− 22,1 »)

(*) La concentration critique pour un mélange RNA-pyronine est inférieure à 0,3 dans tous les cas.

2° La « métachromasie moyenne » obtenue en calculant la moyenne des écarts entre la métachromasie du mélange contenant du RNA et la métachromasie du colorant seul dans la zone des concentrations pour laquelle la variation observée est linéaire.

Les variations quantitatives de l'absorption (effet hypochrome) sont aussi fonction de la qualité du RNA mais leur évaluation numérique est moins précise puisque l'effet hypochrome est partiellement masqué par la métachromasie.

Le tableau rapporte les résultats obtenus avec des RNA avant et après l'action des différents agents pour la Py et le BT. L'AO suit de près le BT. Les modifications observées sont exprimées en pourcentage de la valeur correspondante pour le même RNA non traité.

On voit que le chauffage suivi d'un refroidissement rapide, le traitement par la formaldéhyde, l'urée et la formamide provoquent une diminution de la métachromasie négative et une augmentation de la métachromasie positive. L'action simultanée d'urée et du formol augmente la modification qui devient maximale quand le RNA est chauffé en présence de la formaldéhyde. Pour tous ces agents, l'effet observé est beaucoup plus marqué pour le RNA soluble que pour le RNA ribosomal.

On sait que le chauffage détruit les liaisons H entre bases complémentaires, mais que ces liaisons peuvent se reformer au cours du refroidissement, sauf en présence de la formaldéhyde qui bloque les groupements intervenant dans la formation des liaisons H. La formaldéhyde, la formamide et l'urée rompent une partie des liaisons H même à froid.

On voit aussi sur le tableau que l'excès de Mg^{++} fait disparaître presque complètement à la fois la métachromasie négative et la métachromasie positive. L'excès de Mg^{++} a le pouvoir de bloquer les groupements phosphate des chaînes polyphosphatées. Un traitement simultané par le Mg^{++} et l'urée provoque une diminution des métachromasies encore plus importante, ce qui indiquerait une action de Mg^{++} et de l'urée sur des sites différents.

Discussion. — Le colorant se fixerait sur les phosphates, la métachromasie positive serait due à une interaction des molécules de colorant entre elles quand elles se trouvent à des distances inférieures à 5 Å ([2]). Le Mg^{++} réagit aussi avec les phosphates et la diminution de la métachromasie serait donc due au blocage des sites sur lesquelles se fixe le colorant. L'urée, en déroulant la molécule du RNA, rendrait davantage de sites voisins accessibles au colorant, d'où l'augmentation de la métachromasie positive.

D'après nos résultats, la métachromasie négative serait due à une dissociation du colorant provoquée par la fixation des molécules de ce dernier dans des conditions empêchant leur interaction ([1]). La métachromasie négative diminue quand les liaisons H sont rompues. Ceci laisse

supposer que sur la molécule intacte les sites de fixation sont situés de telle sorte que les molécules de colorant sont séparées les unes des autres. Cette condition serait réalisée si le colorant s'insérait entre les paires de bases puriques et pyrimidiques suivant un modèle semblable à celui qui a été décrit pour la proflavine et le DNA ([3]).

(*) Séance du 17 juin 1963.

([1]) M. SEMMEL et J. HUPPERT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3746.

([2]) L. MICHAELIS, *Cold Spring Harbour Symposia*, 1947, p. 131-143.

([3]) L. S. LERMAN, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 94-102.

(Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine, Service de Biologie moléculaire.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la méthyl-5 génistéine, nouvelle isoflavone naturelle extraite du Cytise* (Cytisus laburnum *L.*) Note (*) de M. **Jean Chopin**, Mlle **Marie-Louise Bouillant** et M. **Philippe Lebreton**, présentée par M. Marcel Delépine.

Deux isoflavones ont été extraites de l'aubier du Cytise; l'une d'elles a été identifiée à la génistéine (trihydroxy-4'.5.7 isoflavone), l'autre à la méthyl-5 génistéine, non encore signalée dans la nature à notre connaissance.

A la suite de l'isolement par Paris [1] du cytisoside, C-glycoside flavonique [2], des feuilles et des fleurs du Cytise (*Cytisus laburnum* L.) nous avons été amenés à étudier les constituants du bois de cette même espèce. Par concentration d'extraits éthérés d'aubier frais, sont successivement isolés deux composés blancs A et B (rendements d'une simple macération : 0,07 et 0,2 % respectivement) se décomposant par chauffage à partir de 290°.

Les propriétés spectrales permettent d'assigner à B une structure aromatique (spectre ultraviolet, λ_{max}^{EtOH} 262 mμ, $É_{1\,cm}^{1\,\%}$ 1190; spectre infrarouge (KBr), ν 1608 et 1497 cm^{-1}) [3].

Plus précisément, B est un composé phénolique, soluble dans la soude mais non dans le bicarbonate, réagissant fortement en rouge avec le chlorure ferrique et la benzidine bis-diazotée; les données spectrales confirment le fait : $\Delta\lambda_{max}^{NaOH\,N/100}$ + 14 mμ [4], ν_{OH} 1353 cm^{-1}.

Par action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, un dérivé acétylé est obtenu; F 199°C, λ_{max}^{EtOH} 250 mμ, ν_{OAc} 1770 cm^{-1}. La spectrographie infrarouge permet également de déceler la présence d'un carbonyle soumis à interaction : $\nu_{C=O}$ 1635 cm^{-1} pour l'acétate; $\nu_{C=O}$ 1647 cm^{-1} pour B.

D'autres renseignements sont apportés par le spectre R. M. N. [4] de l'acétate : 16 protons sont décelés, dont 9 appartenant à trois groupements acétyle (τ 7,63, 7,71 et $7,74.10^{-6}$) et 7 aromatiques répartis en un double système AB (2,43, 2,58, 2,80 et $2,95.10^{-6}$), 2 protons couplés en méta (2,78 et $3,16.10^{-6}$) et un isolé ($2,14.10^{-6}$).

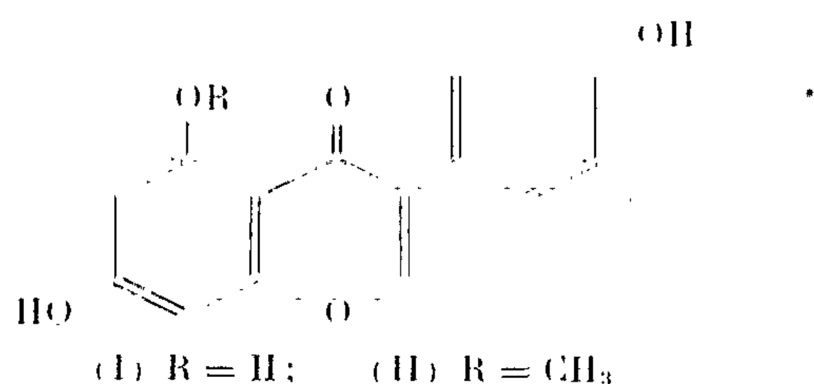
La microanalyse de l'acétate de B donne : $C_{21}H_{16}O_8$, calculé %, C 63,63; H 4,07; O 32,30; trouvé %, C 63,83; H 4,19; O 32,00.

Par désacétylation chlorhydrique, B régénéré donne après recristallisation dans l'éthanol : $C_{15}H_{10}O_5$, calculé %, C 66,67; H 3,73; trouvé %, C 66,40; H 3,82.

R. M. N. et microanalyse s'accordent donc pour attribuer à B trois fonctions hydroxyles; d'ailleurs, en accord avec la formule $C_{15}H_{10}O_5$ (M 270), la désacétylation acide quantitative de 500 mg d'acétate fournit 336 mg de B; calculé, 342 mg.

Parmi les composés naturels en C_{15}, les flavonoïdes occupent une place prépondérante; il ne s'agit cependant pas ici d'une trihydroxyflavone, le composé B ne réagissant pas avec la magnésium chlorhydrique.

Mais les propriétés spectrales ultraviolettes permettent de songer à une structure isoflavonique (phényl-3 chromone), et plus précisément, d'après le spectre R. M. N. ([5]), à la génistéine (trihydroxy-4'.5.7 isoflavone) (I). L'examen de la littérature confirme cette vue ([6]); les propriétés chromatographiques et spectrales ultraviolette et infrarouge se montrent effectivement identiques à celles d'un échantillon de génistéine de référence ([15]).



(I) R = H; (II) R = CH_3

Cette isoflavone a été signalée à plusieurs reprises chez diverses Légumineuses ([9]) mais non encore chez le Cytise à notre connaissance ([10]).

A possède des propriétés générales fort voisines de celles de B : spectre ultraviolet, λ_{max}^{EtOH} 256 mμ, $E_{1\,cm}^{1\,\%}$ 1140; spectre infrarouge, ν 1640, 1621, 1515 et 1364 cm^{-1}.

Dans la soude N/100, un déplacement bathochrome de 13 mμ est également noté, mais A ne réagit que très faiblement en jaune avec le chlorure ferrique et la benzidine bisdiazotée. D'ailleurs, en présence de chlorure d'aluminium, la position du maximum d'absorption du spectre ultraviolet ne subit aucun déplacement, contrairement à la génistéine pour laquelle un déplacement de + 12 mμ est dû à la chélation du cation Al^{3+} par le carbonyle en 4 et l'hydroxyle en 5 ([8]).

A fournit également un acétate : F 169°C, λ_{max}^{EtOH} 250 mμ, ν_{OAc} 1764 cm^{-1}, dont la microanalyse donne : $C_{20}H_{16}O_7$, calculé %, C 65,21; H 4,38; trouvé %, C 64,82; H 4,51.

Par chauffage en présence de chlorhydrate de pyridine anhydre, A se transforme intégralement en B comme le prouve l'analyse chromatographique et spectrale infrarouge. A est donc une isoflavone dérivée de la génistéine, dont au moins la position 5 se trouve substituée; la position 7 est cependant libre, comme l'indique le déplacement de la position du maximum d'absorption ultraviolet de + 4 mμ, en présence d'acétate de sodium, tout comme pour la génistéine ([8]).

En accord avec la microanalyse de l'acétate et avec les données de la littérature [([10]) à ([13])] il pourrait s'agir du dérivé méthylé en 5 de la génistéine (II).

Dans le but de vérifier cette hypothèse, la synthèse de la méthyl-5 génistéine a été effectuée selon la technique de King et Jurd ([10]) légèrement modifiée, à partir de la génistéine.

Le produit de synthèse ainsi obtenu présente effectivement les mêmes propriétés chromatographiques et spectrales ultraviolettes et infrarouges que la substance A isolée du Cytise.

Bien que ce composé ait déjà fait l'objet de plusieurs synthèses [([10]) à ([12])] c'est, à notre connaissance, la première fois qu'il est identifié dans la nature; d'ailleurs, la présence d'un hydroxyle substitué en 5 chez les flavonoïdes naturels est inhabituelle. Des recherches sont en cours sur la présence de cette nouvelle isoflavone chez diverses Légumineuses ligneuses.

(*) Séance du 17 juin 1963.

([1]) R.-R. PARIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 443.

([2]) R.-R. PARIS et A. STAMBOULI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1659.

([3]) PH. LEBRETON et J. CHOPIN, *Spectrochim. Acta* (sous presse).

([4]) T. SWAIN, *Chem. Ind.*, 1954, p. 1480.

([5]) J. MASSICOT et J.-P. MARTHE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1962.

([6]) W. D. OLLIS, *The Isoflavonoïds*, *in* T. A. GEISSMAN, *The Chemistry of Flavonoïd compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 353-405.

([7]) H. PACHECO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 111.

([8]) G. H. MANSFIELD, T. SWAIN et C. G. NORDSTROM, *Nature*, 172, 1953, p. 23.

([9]) R. M. HOROWITZ et L. JURD, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2446.

([10]) F. E. KING et L. JURD, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3211.

([11]) W. BAKER, J. CHADDERTON, J. B. HARBORNE et W. D. OLLIS, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1852.

([12]) N. NARASHIMHACHARI, T. R. SESHADRI et S. SETHURAMAN, *J. Sc. Ind. Res. India*, 10 B, 1951, p. 195.

([13]) S. HEITZ et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3575.

([14]) M. le Professeur Gagnaire (Grenoble) a déterminé et interprété ce spectre.

([15]) M. le Professeur H. Pacheco (Lyon) a fourni cet échantillon, extrait de *Prunus mahaleb* ([7]).

([16]) En cours de travail, nous apprenions l'isolement à partir du bois de cœur du Cytise, par Erdtman et Norin (Stockholm) de deux substances indéterminées dont les acétates ont des spectres infrarouges et des points de fusion (202-204°C et 168-170°C) identiques à ceux de nos composés; F non abaissés par mélange (Norin, Communication personnelle).

(*Laboratoire de Biochimie, Faculté des Sciences de Lyon.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Métabolisme de la lutéine et de la violaxanthine dans les chloroplastes.* Note (*) de M. **Claude Costes**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Par incubation de lutéine ^{14}C et de violaxanthine ^{14}C ou de $O^{18}H_2$ avec des chloroplastes, il est montré que ces xanthophylles peuvent être réduites en β-carotène. Il est également démontré que l'époxylutéine dérive à la fois de la lutéine et de la violaxanthine.

Plusieurs auteurs [(1) à (7)] ont suggéré des réactions d'interconversion entre les caroténoïdes d'organismes chlorophylliens. Mais jusqu'aux récents travaux de Sapozhnikov et Saakov (4), aucun support expérimental rigoureux n'a permis d'étayer ou d'infirmer ces théories. Dans le présent travail nous avons essayé de mettre en évidence les réactions des deux principales xanthophylles foliaires.

La violaxanthine et la lutéine uniformément marquées au ^{14}C ont été préparées par photosynthèse à partir de feuilles de tomate en présence de $^{14}CO_2$. Chromatographiés trois fois sur cellulose et sur $CaCO_3$, les pigments obtenus ont les caractéristiques spectrales suivantes (λ_{max}, en mμ) :

	Éthanol.	Éther de petrole.
Lutéine	422, 445, 473	422, 444, 472
Violaxanthine	418, 441, 470	415, 438, 468

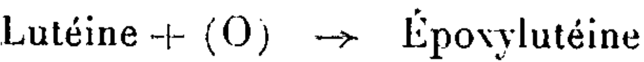
Ces pigments marqués, en suspension dans le « Tween 80 » à 0,5 ‰ sont incubés à l'air avec des chloroplastes isolés de feuilles de Maïs ou de Tomate, en milieu tampon phosphate (pH 7,1). Les techniques d'isolement des chloroplastes, d'incubation et d'analyse ont été décrites précédemment [(7), (8)]. Les comptages sont faits par scintillation liquide. Les faibles radioactivités exprimées en coups par minute représentent la moyenne de dix mesures de 10 mn chacune, et sont significativement différentes du mouvement propre du compteur [$P(t) < 0{,}01$].

Les résultats obtenus au cours de ces expériences permettent d'établir les faits suivants :

— Le ^{14}C de la lutéine se retrouve dans le β-carotène et dans l'époxylutéine (tableau I). Le ^{14}C de la violaxanthine se retrouve principalement dans le β-carotène, la lutéine et l'époxylutéine (tableau II). Comme nous l'avons remarqué dans une Note précédente (8), le rendement élevé de ces transformations implique des réactions sans dégradation des chaînes carbonées en C_{40}.

— *La lutéine se transforme en β-carotène à la lumière et non à l'obscurité.* Cette réaction met en jeu un système enzymatique présent dans les chloroplastes comme le montre l'absence de transformation avec des chloroplastes dénaturés par la chaleur.

— *La lutéine s'oxyde en époxylutéine.* La réaction


Lutéine + (O) → Époxylutéine

qui n'est pas enzymatique, est cependant fortement accélérée avec des chloroplastes actifs (tableau I). Nous n'avons pas observé de transformation de lutéine en violaxanthine ou en néoxanthine.

TABLEAU I.

Transformation enzymatique de lutéine ^{14}C.

	Chloroplastes de Maïs.				Chloroplastes de Tomate.							
									Lumière (7 h).			
	Obscurité (12 h)		Lumière (12 h)		Obscurité (5 h)		Lumière (5 h)		Chloroplastes actifs		Chloroplastes dénaturés (*)	
	c/mn.	%.	c/mn.	%.	c/mn.	%.	c/mn.	%.	c/mn.	%.	c/mn.	%.
β-carotène	0	0	36	6,5	0	0	44	3,4	360	33,3	0	0
Violaxanthine	0	0	0	0	–	–	–	–	0	0	0	0
Époxylutéine	0	0	31	5,6	21	1,4	24	1,8	316	29,2	30	2,8
Néoxanthine	0	0	0	0	–	–	–	–	0	0	0	0
Radioactivité retrouvée	285	52	291	53	770	51,5	1 117	86	853	79	523	48,4
Lutéine ^{14}C apportée	550	100	550	100	1 500	100	1 300	100	1 080	100	1 080	100

(*) Chloroplastes dénaturés par chauffage à 90°C pendant 10 mn.

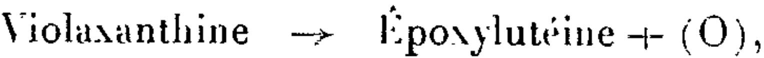
TABLEAU II.

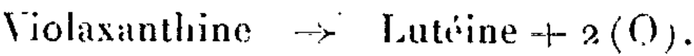
Transformation enzymatique de violaxanthine ^{14}C.

	Chloroplastes de Maïs.				Chloroplastes de Tomate.					
							Lumière (6 h).			
	Obscurité (10 h)		Lumière (10 h)		Lumière (4 h 30 mn)		Chloroplastes actifs		Chloroplastes dénaturés (*)	
	c/mn.	%.	c/mn.	%.	c/mn.	%.	c/mn.	%.	c/mn.	%.
β-carotène	495	24,8	280	14	55	36,7	96	23,2	0	0
Lutéine	62	3,1	52	2,6	24	16	26	6,2	0	0
Époxylutéine	40	2	45	2,2	12	8	7	1,7	0	0
Néoxanthine	8	0,4	24	1,2	–	–	0	0	0	0
Radioactivité retrouvée	1 628	81,3	1 151	57,5	127	84,6	–	–	–	–
Violaxanthine ^{14}C apportée	2 000	100	2 000	100	150	100	415	100	415	100

(*) Chloroplastes dénaturés par chauffage à 90°C pendant 6 mn.

— *La violaxanthine se transforme principalement en β-carotène à la lumière comme à l'obscurité* (tableau II). Nous observons également les réactions suivantes :


Violaxanthine → Époxylutéine + (O),


Violaxanthine → Lutéine + 2 (O).

Cette dernière réaction est bien moins rapide que la transformation de violaxanthine en β-carotène. Enfin, il est possible que la violaxanthine puisse donner naissance à la néoxanthine. Toutes ces réactions sont enzymatiques. Nous confirmons ainsi les résultats obtenus par Saakov ([6]) avec des techniques entièrement différentes sur des chloroplastes isolés de feuilles de Fève.

Par leur caractère inattendu, les deux réactions les plus remarquables sont celles qui transforment la lutéine et la violaxanthine en β-carotène. Ces réactions supposent une réduction des xanthophylles en carotène. Nous avons essayé de mettre en évidence cette réduction en incubant des chloroplastes avec de l'eau tritiée (150 μC), à la lumière, en milieu tampon phosphate (pH 7,1). Le tableau III rassemble les résultats obtenus pour une courte période d'incubation.

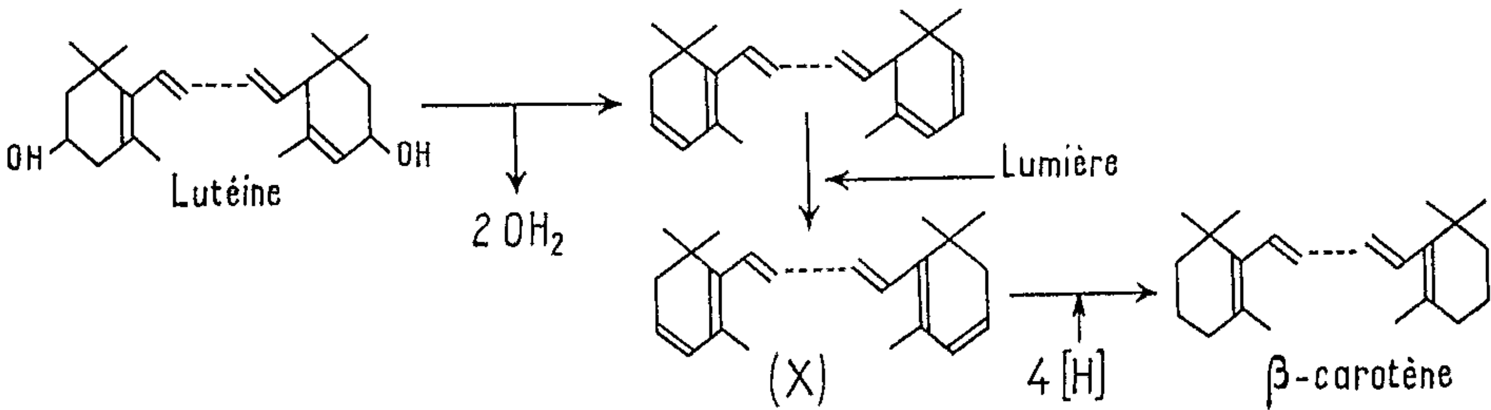
TABLEAU III.

Incorporation de ^3H dans le β-carotène par les chloroplastes de Tomate à partir de O^3H_2.

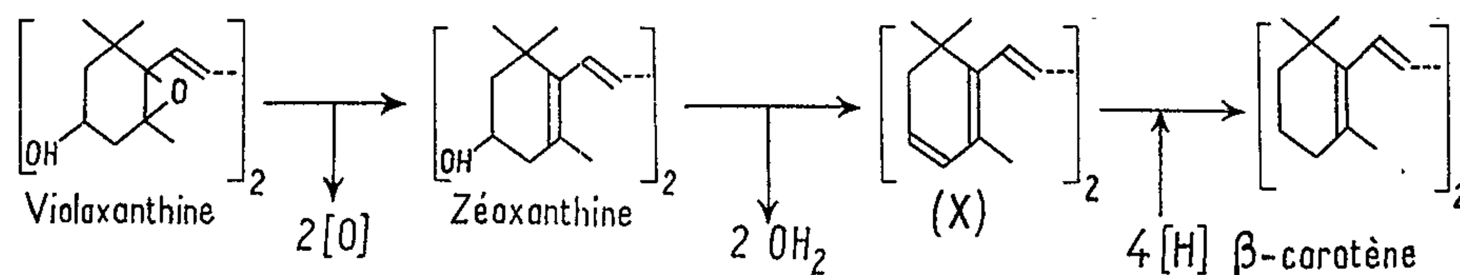
		Temps d'incubation.		
		30 mn.	1 h.	1 h 30 mn.
Chloroplastes dénaturés (10 mn à 75°C)	Activité spécifique (c/mn/mg)...	7 460	20 500	24 500
	Activité incorporée (c/mn)....	340	935	1 100
Chloroplastes actifs	Activité spécifique (c/mn/mg)...	6 550	38 400	63 500
	Activité incorporée (c/mn)....	275	1 460	1 590

La radioactivité qui apparaît dans le β-carotène des chloroplastes dénaturés est due à l'échange isotopique entre ^1H et ^3H. Mais avec les chloroplastes actifs, lorsque la durée d'incubation est supérieure à 1 h, l'activité spécifique du β-carotène est au moins deux fois plus élevée. *Il y a donc bien une réaction enzymatique de réduction dans une voie de biosynthèse conduisant au β-carotène.* Comme la synthèse de la chaîne polyénique se fait par déshydrogénations successives ([9]), la fixation d'hydrogène observée correspond probablement à la réduction des xanthophylles. *En conclusion*, nous proposons, à titre d'hypothèse, les schémas suivants du mécanisme de ces réductions :

1° à partir de la lutéine, la lumière permettrait l'isomérisation du cycle α en cycle β avant la réduction;



2° à partir de la violaxanthine, il n'y a pas d'isomérisation et la réduction se fait aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité.



L'intermédiaire (X) dont nous postulons l'existence, n'est pas hypothétique : il a été isolé dans le mélange réactionnel d'oxydation du β-carotène par des peroxydes, *in vitro* [10].

(*) Séance du 10 juin 1963.

(1) J. B. MOSTER et F. W. QUACKENBUSH, *Arch. Biochem. Biophys.*, 38, 1952, p. 297.
(2) L. CHOLNOKY, C. GYÖRGYFY, E. NAGY et M. PÁNCZÉL, *Nature*, 178, 1956, p. 410.
(3) U. BLASS, J. M. ANDERSON et M. CALVIN, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 329.
(4) D. I. SAPOZHNIKOV et V. S. SAAKOV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 147, 1962, p. 1487.
(5) H. Y. YAMAMOTO, T. O. M. NAKAYAMA et C. O. CHICHESTER, *Arch. Biochem. Biophys.*, 97, 1962, p. 168.
(6) V. S. SAAKOV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 148, 1963, p. 1412.
(7) C. COSTES, *Ann. Physiol. Vég.*, 5, 1963 (sous presse).
(8) C. COSTES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3535.
(9) J. W. PORTER et R. E. LINCOLN, *Arch. Biochem.*, 27, 1950, p. 390.
(10) C. BODEA, E. NICOARA et Y. TĂMAS, *Liebigs Ann. Chem.*, 627, 1959, p. 237.

(*C. N. R. A., Station Centrale de Physiologie végétale, Versailles.*)

ENZYMOLOGIE. — *Influence de la source de carbone utilisée au cours de la croissance sur l'équipement enzymatique de* Acetobacter xylinum. Note (*) de M. **Paul Prieur**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le métabolisme et l'équipement enzymatique de *Acetobacter xylinum* diffèrent selon la source de carbone qui a permis sa croissance. Ainsi, les cellules ayant utilisé le fructose ne possèdent pas de 6-phosphofructo-1-kinase, enzyme présente dans les cellules qui ont proliféré sur glucose. Par contre, les principales enzymes de la voie des uronates sont détectables dans le « type fructose », mais sont absentes du « type glucose ».

On sait que les voies métaboliques et les systèmes enzymatiques qu'on trouve chez les microorganismes sont, dans une certaine mesure, en rapport avec la composition en glucides du milieu de culture, ces corps pouvant induire ou réprimer la biosynthèse des enzymes [(1), (2)]. Nous montrons dans la présente Note que l'équipement enzymatique de *Acetobacter xylinum* diffère selon la source de carbone utilisée pour la croissance.

Notre souche-stock est maintenue par repiquage périodique sur gélose inclinée, milieu de jus de cerises (3). Les bactéries à l'aide desquelles sont préparés les extraits acellulaires proviennent d'une récolte effectuée après quatre repiquages successifs sur le milieu (5) primitivement décrit par Hestrin et Schramm (4), modifié par suppression du citrate de sodium et dans lequel seule diffère la source de carbone (glucose ou fructose). Les cellules sont récoltées à la fin de la phase exponentielle de croissance et broyées au mortier, à froid, en présence d'alumine, selon la technique de Mc Illwain (6). L'extraction est effectuée à l'aide de tampon phosphate de potassium M/100, pH 6,5, suivie d'une centrifugation de 10 mn à 35 000 x. g. Le surnageant, dialysé une nuit, à froid, contre du tampon phosphate M/1000 constitue l'extrait utilisé dans nos expériences.

Les résultats des expériences comparatives d'oxydation de substrats effectuées à l'aide de la méthode manométrique de Warburg sont exprimés par les figures 1 et 2. On remarque que l'extrait ainsi obtenu à partir de cellules récoltées après croissance sur milieu fructose (« extrait fructose ») catalyse l'oxydation des substrats et des intermédiaires phosphorylés (*fig.* 1) avec une vitesse très supérieure à celle qu'on observe avec l'extrait de bactéries récoltées sur milieu glucose (« extrait glucose », *fig.* 2). On voit aussi que le fructose, le sorbitol et le glucose-1-phosphate dont « l'extrait fructose » catalyse l'oxydation, ne sont pas oxydés par « l'extrait glucose ». On peut voir que c'est l'absence de phosphorylase qui empêche l'oxydation du fructose dans ce dernier extrait : l'addition de 10 unités d'hexokinase purifiée de levure par milligramme de protéines cellulaires y catalyse l'absorption d'oxygène.

L'oxydation du glucose-1-phosphate, dans les mêmes conditions de concentration que les autres substrats, s'arrête avec « l'extrait fructose » après 75 mn. L'addition d'uridine triphosphate, à raison de 1 μmole environ par milligramme de protéines cellulaires, prolonge cette oxydation à une vitesse accrue pendant encore 1 h sans qu'on observe de ralentissement de la vitesse de réaction. Un effet de ce genre ne peut être mis en évidence avec « l'extrait glucose ». Cette observation rend vraisemblable l'intervention des enzymes de la voie des uronates pour la dégradation du glucose dans le seul « extrait fructose ».

Comparaison entre les activités de diverses enzymes du métabolisme des glucides.

	Extrait fructose.	Extrait glucose.
Fructokinase	5,4	< 0,02
Glucose-kinase	7,3	1,9
6-phosphofructo-1-kinase	< 0,02	5,94
Glycérokinase	4,2	< 0,02
Glucose-6-phosphate déshydrogénase	0,190 (*)	0,005 (*)
6-phosphogluconique déshydrogénase	0,110 (**)	0,003 (**)
Phosphoglucomutase	1,61	0,06
Uridine diphosphoglucose déshydrogénase	0,129 (*)	< 0,003
Phosphoglycéromutase	< 0,001	0,230

(*) Enzyme spécifique du triphosphopyridine nucléotide.
(**) Enzyme spécifique du diphosphopyridine nucléotide.
Les nombres du tableau expriment les activités spécifiques ainsi calculées :
— pour les kinases : micromoles d'hexose estérifié par milligramme de protéines et par heure;
— pour les déshydrogènases : $\Delta_{\bar{v}}$ 340 mμ/mn/mg protéines.
— pour les mutases : micromoles de substrat transformé par milligramme de protéines par 15 mn.

Les résultats consignés dans le tableau fournissent les activités spécifiques déterminées comparativement dans les mêmes conditions, de quelques enzymes des deux voies de dégradation étudiées : cycle d'Embden-Meyerhof et voie des uronates. Il est remarquable de constater l'absence d'activité, dans « l'extrait fructose », de la 6-phosphofructo-1-kinase ainsi que de la phosphoglycéromutase, enzymes présentes dans « l'extrait glucose ». Deux des enzymes de la voie des uronates (phosphoglucomutase et uridine diphosphoglucose-déshydrogénase), présentes dans « l'extrait fructose », ne peuvent être décelées dans « l'extrait glucose ». Il en est de même pour la glucose-6-phosphate déshydrogénase et la 6-phosphogluconique déshydrogénase, lesquelles conduisent à la formation d'un intermédiaire phosphorylé métabolisé par le cycle des pentoses : le ribulose-5-phosphate.

On peut rendre compte des résultats obtenus en supposant que les bactéries ayant proliféré sur glucose effectuent la dégradation des glucides selon le schéma d'Embden-Meyerhof, alors que les cellules croissant sur fructose ne peuvent emprunter cette voie. En effet, la 6-phosphofructo-1-

kinase, enzyme clé de cette voie métabolique, ne peut être mise en évidence dans « l'extrait fructose ». Il est donc vraisemblable que, chez ce dernier, les hexoses sont dégradés par la voie des uronates ou le cycle des pentoses.

Nous nous sommes assuré que les deux types bactériens utilisés dans nos expériences sont identiques. Il ne s'agit ni d'une sélection de mutants effectuée par le glucose ou le fructose, ni de la croissance préférentielle sur

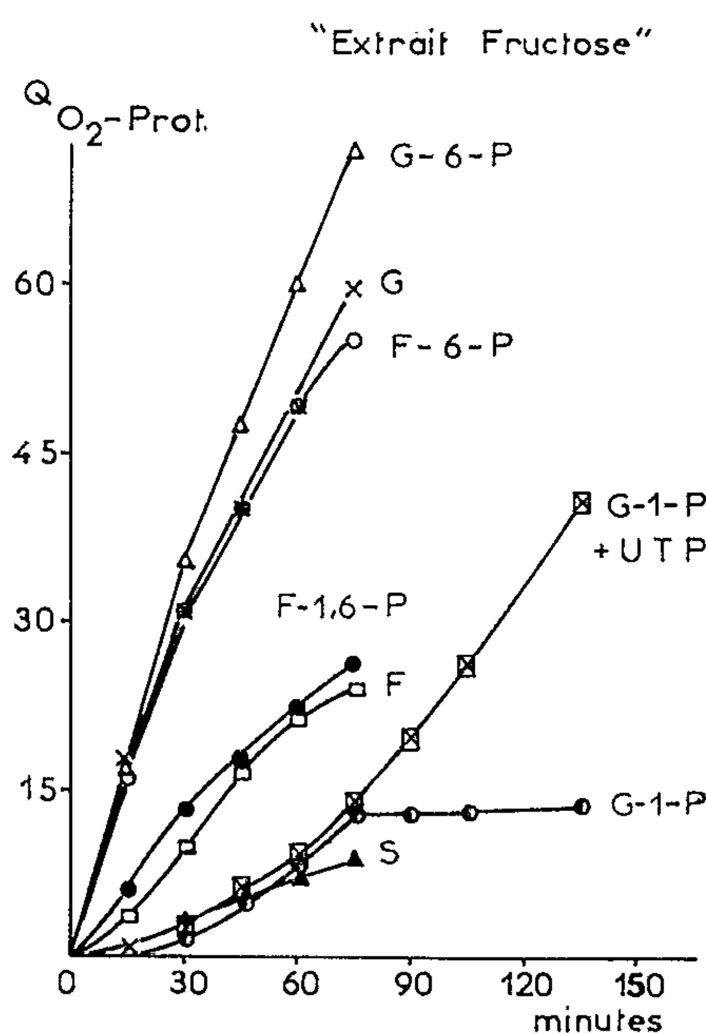


Fig. 1.

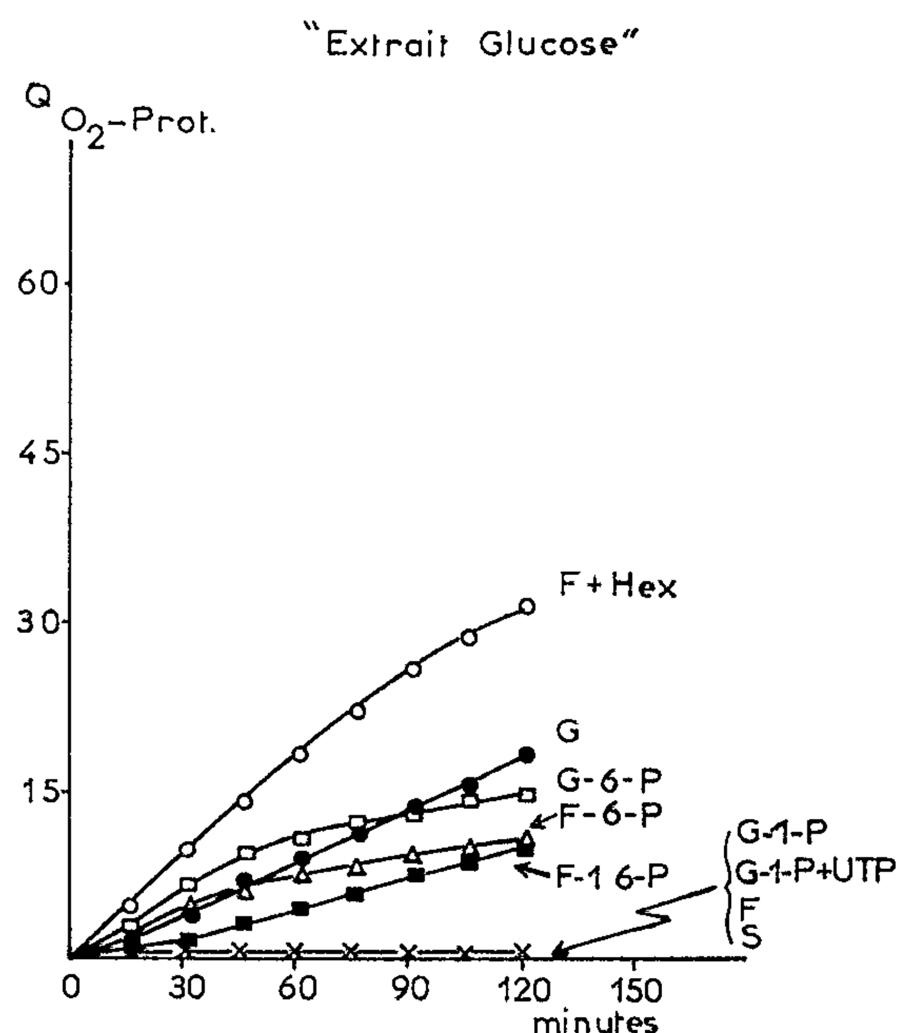


Fig. 2.

Toutes les fioles contiennent :

Tampon phosphate de potassium, pH 6,5..................	100 μmoles
Chlorure de magnésium..................................	10 »
Diphosphopyridine nucléotide « Sigma »..................	2,5 »
Triphosphopyridine nucléotide « Sigma »..................	2,5 »
Adénosine triphosphate « Sigma ».........................	5 »

Composants ajoutés suivant indications données avec les courbes :

Uridine triphosphate « Sigma »	4 μmoles
Substrats (glucose, fructose, sorbitol, hexoses phosphorylés)..	10 »
« Extrait glucose » ou « Extrait fructose ».................	5 mg protéines
Hexokinase « Sigma » (purifiée de levure)..................	50 unités

L'anhydride carbonique est absorbé par 0,2 ml de potasse à 28 % (compartiment central).

Volume final : 1 ml. Température : 30°C. Atmosphère : air.

Les courbes ont été construites après déduction des témoins d'oxydation endogène dont le Q_{O_2}-protéines est très faible : entre 0 et 2 pour 120 mn.

Abréviations * F, fructose; G, glucose; Hex, hexokinase; UTP, uridine triphosphate; S, sorbitol; F-1-P, fructose-1-phosphate; F-6-P, fructose-6-phosphate; G-1-P, glucose-1-phosphate; G-6-P, glucose-6-phosphate; F-1,6-P, fructose-1-6-diphophaste.

chacun de ces sucres de races différentes coexistant dans la souche-stock. Les différences constatées sont donc vraisemblablement en rapport avec des phénomènes de régulation métabolique, par répression ou dérépression de

biosynthèse enzymatique. Par ailleurs, nos résultats sont en accord avec ceux d'autres auteurs tant chez les bactéries [(7), (8)] que chez les animaux supérieurs [(9) à (12)], montrant une modification de l'activité et de la composition en enzymes de la cellule selon la nature de l'ose prépondérant introduit dans le milieu de culture ou le régime alimentaire.

(*) Séance du 17 juin 1963.

(1) B. MAGASANIK, *Annual Rev. Microbiol.*, 11, 1957, p. 221.

(2) A. B. PARDEE, *The Bacteria*, 3, 1962, p. 577 (Gunsalus et Stanier Eds.), Academic Press, New-York.

(3) G. BERTRAND, *Étude biochimique de la bactérie du sorbose* (*Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences de Paris, 1904).

(4) S. HESTRIN et M. SCHRAMM, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 345.

(5) Extrait de levure « Difco » : 0,1 %; peptone bactériologique « Difco » : 0,5 %; phosphate monopotassique : 0,66 %; phosphate bipotassique : 0,09 %; glucose ou fructose : 2 %; pH 6,0; milieu aéré en cours de croissance par agitation rotative ou injection d'air stérile selon le volume traité.

(6) H. MC ILLWAIN, *J. Gen. Microbiol.*, 2, 1948, p. 228.

(7) M. SCHRAMM, Z. GROMET et S. HESTRIN, *Biochem. J.*, 67, 1957, p. 669.

(8) R. G. EAGON et A. K. WILLIAMS, *J. Bactériol.*, 79, 1960, p. 90.

(9) W. M. FITCH, R. HILL et I. L. CHAIKOFF, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1048.

(10) W. M. FITCH, R. HILL et I. L. CHAIKOFF, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2811.

(11) W. M. FITCH et I. L. CHAIKOFF, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 555.

(12) W. M. FITCH et I. L. CHAIKOFF, *Biochim. Biophys. Acta.*, 57, 1962, p. 588.

(*Service de Biochimie B*
Institut de Biologie Physicochimique,
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1963.

(*Suite et fin.*)

Id. *Introduction à l'étude de la survie*, par JEAN-ANDRÉ THOMAS. *Extrait des exposés actuels de Biologie cellulaire*, 1962. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

Histoire merveilleuse de Zénobe Gramme, inventeur de la dynamo, par LOUIS CHAUVOIS. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1963; 2 vol. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Pédologie générale, par HENRI MARCULIS. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Collection d'enseignement biologique. *Croissance et développement des plantes*, par LUCIE KOFLER. Préface de M. PIERRE CHOUARD. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1962.

L'Académie des Sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

On trouve l'indication des bibliothèques françaises où l'on peut consulter ces périodiques dans les Ouvrages suivants :

— *Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (1);

— *Répertoire de la presse et des publications périodiques françaises* 1960, par H. F. Raux (2);

— *Inventaire permanent des périodiques étrangers en cours (I.P.P.E.C.) : Inventaire des périodiques étrangers reçus en France par les Bibliothèques et les Organismes de documentation en* 1960-1961 (3).

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions internationales.

— Agence internationale de l'énergie atomique (Wien) : *Bulletin; Communiqué de presse; Conférences, meetings, training courses in atomic energy.*

— Année géophysique internationale. Participation française : [*Publications*].

— Id. Section de géographie de l'Académie des Sciences du Kazakstan : *Materialy gliatsiologitcheskikh issledovani.*

— Id. Université de Moscou : *Informatsionnyï sbornik o rabotakh geografitcheskogo Fakoulteta Moskovskogo gosoudarstvennogo Universiteta po mejdounarodnomou geofizitcheskomou godou; Informatsionnyï sbornik o rabotakh po mejdounarodnomou geofizitcheskomou godou.*

— Bureau international de l'heure : *Bulletin horaire* (Paris).

— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris).

— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris).

— Collège international pour l'étude scientifique des techniques de production mécanique (C. I. R. P.) (Lausanne) : *Les Annales.*

— Commission internationale de lutte biologique contre les ennemis des cultures : *Actes de la réunion internationale pour la lutte biologique à l'aide de fourmis....* (Pavie); *Entomophaga;* [*Publications*].

---

(1) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939).
(2) Paris, Édition de la documentation française, 1961.
(3) Direction des Bibliothèques de France, Paris, Bibliothèque Nationale, 1962.

— Commission séricicole internationale : *Revue du ver à soie* (Alès).
— Communauté européenne de l'énergie atomique [Euratom] (Bruxelles); *Annual report; Rapports; Rapport général sur l'activité de la Communauté; [Publications]*.
— Id. Bibliothèque centrale (Bruxelles) : *Catalogue systématique des ouvrages.*
— Id. Euratom joint research and development program : *Power reactor development; Quarterly digest.*
— Conseil international des Unions scientifiques : *I. C. S. U. Review* (Cambridge); *The Year book of the international council of scientific unions* (London).
— Id. Committee on Space Research (COSPAR) : *Information bulletin; Report of the Cospar meeting.*
— Deutsche Komitee für Elektrowärme und Elektrowärmeinstitute Essen und Hannover : *Journal international d'électrothermie* (Essen).
— Fédération internationale de laiterie (Bruxelles) : *Bulletin annuel.*
— Fédération mondiale des travailleurs scientifiques (Londres) : *Le monde scientifique.*
— Institut international de statistique : *Revue* (La Haye).
— Institut international du froid : *Bulletin* (Paris) et *Annexe.*
— The international Nickel Company (London) : *The Nickel bulletin; Revue Inco-Mond.*
— Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO) : [*Publications*].
— Organisation européenne pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) (Genève) : *Communiqué de presse; Courrier C. E. R. N.; Rapport annuel.*
— Union astronomique internationale : *Information bulletin* (Hailsham); *Quarterly bulletin on solar activity* (Zürich); *Transactions of the International astronomical Union* (London et New-York).
— Union géodésique et géophysique internationale : *Chronique de l'U.G.G.I.* (Paris).
— Id. Association internationale de géodésie : *Travaux* (Paris).
— Id. Id. Isostatic Institute (Helsinki) : [*Publications*].
— Union internationale de secours : *Revue pour l'étude des calamités* (Genève).
— Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences. Division d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris).
— Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources : *Bulletin* (U. I. C. N.) (Morges); *Rapport annuel* (Morges).
— Union mathématique internationale : *Record of the fourth general assembly.*
— Universités néerlandaises pour la coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas.*
— *Acier-Stahl-Steel, revue internationale des applications de l'acier* (Paris).
— *L'Enseignement mathématique* (Genève).
— *Life international* (Amsterdam).

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Revue.*
AUTUN. — Société d'histoire naturelle : *L'Eduen.*
AUXERRE. — Société des sciences historiques et naturelles de l'Yonne : *Bulletin*

BANYULS-SUR-MER. — Université de Paris. Laboratoire Arago : *Travaux du laboratoire Arago; Vie et Milieu.*

BESANÇON. — Université : *Annales scientifiques* 2e *série* (*Botanique, Climatologie, Géologie, Médecine, Zoologie et physiologie*).

— Id. Observatoire : *Annales.*

— *Annales françaises de chronométrie.*

BIARRITZ. — Centre d'études et de recherches scientifiques : *Bulletin.*

BORDEAUX. — Société linnéenne : *Actes; Le Botaniste.*

CLERMONT-FERRAND. — Université. Faculté des sciences : *Annales* (*Géologie-minéralogie*).

— Id. Observatoire du Puy de Dôme : *Bulletin.*

DAX. — Société de Borda : *Bulletin.*

GAP. — Société d'études historiques, scientifiques, artistiques et littéraires des Hautes-Alpes : *Bulletin.*

GRENOBLE. — Université : *Annales de l'Institut Fourier.*

— Id. Faculté des sciences : *Travaux du laboratoire de géologie.*

— *Société scientifique du Dauphiné.*

LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin* (*Mémoires*).

LYON. — *La France et ses parfums.*

MARSEILLE. — Faculté des sciences : *Annales.*

— Muséum d'histoire naturelle : *Bulletin.*

MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin.*

NANCY. — École nationale des eaux et forêts et Station de recherches et expériences : *Annales.*

PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances.*

— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises.*

— Académie des sciences : *Annuaire; Comptes rendus hebdomadaires des séances.*

— Académie nationale de médecine : *Bulletin; Règlement et personnel.*

— Amis de l'Assistance publique (Les) : *L'Hôpital et l'aide sociale à Paris.*

— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire; Arts et manufactures.*

— Association de conseillers scientifiques de gestion : **Metra.**

— Association des Amis des Musées de la marine : *Neptunia; Triton.*

— Association des ingénieurs en anticorrosion : *Bulletin d'informations; Corrosion et anti-corrosion.*

— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées.*

— Association française pour l'étude des eaux : *Eaux et industries.*

— Association générale des syndicats pharmaceutiques : *Annuaire général de la pharmacie française.*

— Bureau des Longitudes : *Annuaire; Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs; Éphémérides nautiques.*

— Bureau universitaire de statistique et de documentation scolaires et professionnelles : *Annexe statistique au feuillet documentaire; Enquêtes permanentes sur la situation périodique et les prévisions de l'emploi;* [*Publications*].

— Bureau Veritas : *Bulletin technique du « Veritas ».*

— Centre culturel américain : *Informations et documents.*
— Centre d'études géologiques et minières : *La chronique des mines et de la recherche minière.*
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages.*
— Centre d'information du nickel : *Revue du nickel.*
— Centre national de la recherche scientifique. Centre de documentation : *Bulletin signalétique; Journal des recherches.*
— Centre national d'études spatiales : **La recherche spatiale.**
— Collège de France : *Annuaire.*
— Collège de médecine des hôpitaux de Paris : *Annales de génétique* (*Semaine des hôpitaux*).
— Comité des travaux historiques et scientifiques : *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements.*
— Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité : *Revue générale de l'électricité.*
— Comité national français de géodésie et géophysique : *Compte rendu.*
— Commissariat à l'énergie atomique : *Bulletin d'informations scientifiques et techniques; Instrumentation nucléaire; Rapport annuel;* [*Publications*].
— Compagnie française des pétroles : **Notes et mémoires.**
— Délégation générale à la recherche scientifique et technique : *Le progrès scientifique. Notes de lecture.*
— École normale supérieure : *Annales scientifiques.*
— École polytechnique : *Annuaire des anciens élèves.*
— Expéditions polaires françaises : *Bulletin d'information;* [*Publications*].
— Heurtey : *Bulletin d'informations.*
— Institut de recherches agronomiques tropicales et des cultures vivrières : *L'Agronomie tropicale; Bulletin agronomique* (*Annales du Centre de recherches agronomiques de Bambey au Sénégal*)*; Riz et Riziculture.*
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Coton et fibres tropicales.*
— Institut de recherches pour les huiles et oléagineux : *Note d'information; Oléagineux.*
— Institut des pêches maritimes : *Revue des travaux.*
— Institut géographique national : *Exposé des travaux.*
— Institut Henri Poincaré : *Annales.*
— Institut national de la Recherche agronomique : *Annales* (*Annales agronomiques; Annales de physiologie végétale; Annales de l'amélioration des plantes; Annales des épiphyties; Annales de l'abeille; Annales de zootechnie; Annales de technologie agricole;* **Annales de biologie animale, biochimie, biophysique**).
— Institut national de la Statistique et des Études économiques : *Annuaire statistique de la France.*
— Institut océanographique : *Annales.*
— Institut Pasteur : *Annales.*
— Ligue nationale française contre le cancer : *La lutte contre le cancer.*
— Marine nationale : *Annuaire de la marine* (*active*).
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord.*
— Ministère de l'Air : *Publications scientifiques et techniques.*

— Ministère de l'Éducation nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale.*
— Id. Comité universitaire d'information pédagogique : *L'Éducation nationale.*
— Id. Institut pédagogique national : *Documents pour la classe; Informations et documents; Informations statistiques.*
— Ministère des Affaires étrangères. Direction générale des affaires culturelles et techniques : *Calendrier des réunions et congrès internationaux; Informations scientifiques françaises; Rapport d'activité.*
— Ministère des Armées : *Mémorial de l'Artillerie française.*
— Ministère des Finances : *Statistiques et études financières.*
— Ministère du Travail et de la Sécurité sociale. Direction des services de sélection : *Bulletin du Centre d'études et recherches psychotechniques.*
— Ministre d'état chargé du Sahara, des départements et territoires d'outre-mer : *Terres australes et antarctiques françaises* (*T. A. A. F.*).
— Muséum national d'histoire naturelle : *Adansonia; Cahiers du Pacifique; Mémoires* (Série A : *Zoologie;* Série B : *Botanique*); *Notes et mémoires sur le Moyen-Orient; Objets et mondes* (*la revue du Musée de l'Homme*); **Pollen et spores.**
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique; Notes et informations.*
— Office national d'études et de recherches aéronautiques : *Notes techniques; Publications; La Recherche aéronautique.*
— Palais de la découverte : *Conférences.*
— Préfecture de la Seine : *Bulletin bibliographique mensuel.*
— Presses universitaires de France : *Moisson de l'esprit.*
— Service de la Carte géologique de la France : *Bulletin.*
— Service de santé des armées. Centre de recherches : *Revue des Corps de santé des armées.*
— Service hydrographique de la marine : *Annuaire des marées; Avis aux navigateurs; Cartes; Feux et signaux de brume; Instructions nautiques; Radiosignaux.*
— Id. Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Cahiers océanographiques.*
— Société astronomique de France : *L'Astronomie.*
— Société chimique de France : *Bulletin.*
— Société de biologie et de ses filiales : *Comptes rendus des séances.*
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique.*
— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *L'industrie nationale* (*Comptes rendus et conférences*).
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin.*
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers.*
— Société des explorateurs et des grands voyageurs français : *Cahiers des explorateurs.*
— Société des ingénieurs civils de France : *Mémoires.*
— Société française de physiologie végétale : *Bulletin.*
— Société française des électriciens : *Bulletin.*
— Société française des électroniciens et des radioélectriciens : *L'onde électrique.*
— Société française d'étude d'installations sidérurgiques (SOFRESID) : *Informations.*

— Société géologique de France : *Bulletin; Compte rendu sommaire des séances; Mémoires.*
— Société mathématique de France : *Bulletin;* **Gazette des mathématiciens.**
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Annuaire; Responsables.*
— Union technique de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité.
— *Agriculture pratique* (*L'*).
— *Annales de chimie.*
— *Annales de physique.*
— *Annales des ponts et chaussées.*
— *Anthropologie* (*L'*).
— *Arts et manufactures.* — Voir Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures.
— *Arts et métiers.* — Voir Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers.
— *Bulletin des sciences mathématiques.*
— *Cahiers du Pacifique.*
— *Ingénieurs et techniciens.*
— *Journal de mathématiques pures et appliquées.*
— *Mémorial des sciences mathématiques.*
— *Mesures et contrôle industriel.*
— *Nature* (*La*); *Science progrès.*
— *Pétrole progrès.*
— *Progrès médical* (*Le*).
— *Revue de l'Enseignement supérieur.*
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences* et *Bulletin administratif.*
— *Revue générale de thermique.*
— *La revue maritime.*
— *Technique appliquée.*
— *Techniques du pétrole.*
— *Technique moderne* (*La*).

ROUEN. — *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie.*

SACLAY. — Commissariat à l'Énergie atomique. Centre d'études nucléaires de Saclay. Service de documentation : *Rapport C. E. A.; Série « bibliographies ».*

STRASBOURG. — Observatoire : *Annales.*
— Université. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin; Mémoires.*

TOULON. — Académie du Var : *Bulletin.*

TOULOUSE. — Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres : *Mémoires.*
— Association d'études des moyens de lutte contre les fléaux atmosphériques : [*Publications*].
— Université. Faculté des sciences. Laboratoire de génie électrique : *Travaux et publications.*

TROYES. — Société académique d'agriculture, des sciences, arts et belles-lettres du département de l'Aube : *Procès-verbaux des séances.*

Albanie.

TIRANA. — Drejtoria e statistikès : *Anuari statistikor i R(epublika). P(opullore). (e) Sh(qipërisë).*

— Université : *Buletin i Universitetit shtetëror të Tiranës (Seria shkencat mjekesore; Seria shkencat natyrore; Seria shkencat shoqerore).*

Allemagne.

BERLIN. — Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften : *Sitzungsberichte.*

— Deutsche Akademie der Wissenschaften : *Abhandlungen (Klasse für Bergbau; Klasse für Chemie, Geologie und Biologie; Klasse für Mathematik, Physik und Technik; Klasse für Medizin); Monatsberichte; Sitzungsberichte (Klasse für Bergbau; Klasse für Chemie, Geologie und Biologie).*

— Id. Institut für reine Mathematik : *Mathematische Nachrichten; Zentralblatt für Mathematik und ihre Grenzgebiete.*

BERLIN-TREPTOW. — Archenhold-Sternwarte : *Mitteilungen; Vorträge und Schriften.*

BONN. — Naturhistorischer Verein der Rheinlande und Westfalens : *Decheniana.*

BRAUNSCHWEIG. — Deutsche physikalische Gesellschaften : *Physikertagung.*

FRANKFURT AM MAIN. — Institut für angewandte Geodäsie : *Nachrichten aus dem Karten- und Vermessungswesen* (Reihe I : *Deutsche Beiträge und Informationen;* Reihe V : *Sonderhefte*). Voir MÜNCHEN.

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften : *Göttingische gelehrte Anzeigen; Jahrbuch.*

— Id. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachrichten.*

HALLE AM SAALE. — Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina : *Leopoldina; Nova Acta Leopoldina; Struktur und Mitgliederbestand; [Veröffentlichungen].*

— Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Math.-natürwissenschaftliche Reihe).*

HANNOVER. — Bundesanstalt für Bodensforschung und geologische Landesämfern der Bundesrepublik Deutschland : *Beihefte zum geologischen Jahrbuch; Geologisches Jahrbuch.*

HEIDELBERG. — Astronomisches Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht.*

HEIDELBERG-KÖNIGSTUHL. — Landessternwarte : *Mitteilungen.*

IÉNA. — Friedrich-Schiller-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe).*

INSEL RIEMS. — Friedrich-Loeffler-Institut : *Archiv für experimentelle Veterinärmedizin.*

KÖLN. — Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen : *Wissenschaftliche Abhandlungen.*

LEIPZIG. — Geographische Gesellschaft : *Geographische Berichte.*

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse.*

MANNHEIM. — Bibliographische Institut : **Sterne und Weltraum.**

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften. Math.-natürwissenschaftliche Klasse : *Abhandlungen; Sitzungsberichte.*

— Id. Deutsche geodätische Kommission : [*Veröffentlichung*] (Reihe A : *Theoretische Geodäsie;* Reihe B : *Angewandte Geodäsie;* Reihe C : *Dissertationen*) (voir FRANKFURT AM MAIN).

OFFENBACH AM MAIN. — Deutsche Wetterdienst : *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas; Monatlicher Witterungsbericht.*

POTSDAM. — Astrophysikalische Observatorium : *Mitteilungen;* [*Publicationen*].

— Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Geomagnetische Institut Potsdam : *Abhandlungen; Jahrbuch des Adolf-Schmidt Observatoriums für Erdmagnetismus in Niemegk mit wissenschaftlichen Mitteilungen.*

ROSTOCK. — Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Sonderdruck*).

TAUTENBURG (près Iéna). — Karl-Schwarzschild Observatorium : **Mitteilungen.**

Autriche.

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach.*

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Monatshefte für Chemie; Sitzungsberichte* (I : *Biologie, Mineralogie, Erdkunde und verwandte Wissenschaften;* II : *Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Technik*).

— *Neue Physik.*

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin; Mémoires.*

— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin; Mémoires.*

— Académie royale des sciences d'outre-mer : *Atlas général du Congo; Bulletin des séances; Mémoires in-4° et in-8°* (*Classe des sciences naturelles et médicales; Classe des sciences techniques*).

— Institut des Parcs nationaux du Congo et du Ruanda-Urundi : *Exploration du Parc national Albert et du Parc national de la Kagera; Exploration du Parc national de la Garamba; de l'Upemba.*

— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin; Mémoires.*

— Jardin botanique de l'État : *Bulletin; Flore générale de Belgique.*

— Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie : *Bulletin.*

— Société royale zoologique de Belgique : *Annales.*

GAND. — Rijksuniversiteit te Gent : *Algemene inlichtingen en Programma der Leergangen; Plechtige opening der Leergangen.*

— Id. Observatorium. Meteorologie en Geophysica : *Mededeling.*

— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie.*

LIÈGE. — Société d'études et d'expansion : *Revue.*

— Société géologique de Belgique : *Annales* (*Bulletin* et *Mémoires in-8°*).

— Société royale des sciences : *Bulletin; Mémoires.*

— *Archives de biologie.*

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales; Revue des questions scientifiques.*

UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions; Observations ionosphériques* (*Station de Dourbes*)*; Publications* (Séries A et B) (*Observations aérologiques, Annuaire climatologique*).

— Observatoire royal de Belgique : *Communications.*

Bulgarie.

Sofia. — Académie bulgare des sciences : *Doklady bolgarskoï Akademii nauk* (*Comptes rendus*).

— Id. Bibliothèque centrale : *Résumé des travaux publiés par l'Académie des sciences de Bulgarie.*

— Id. Classe des sciences mathématiques et physiques : *Izvestija na fizitcheskija Institut s Aneb* (*Bulletin de l'Institut de physique et de recherches atomiques*); *Izvestija na matematitcheskija Institut.*

— Id. Fizitcheskiï Institut. Centr nautchnoï i tekhnitcheskoï informatsii i dokoumentatsii : [*Publications*].

Citta' del Vaticano.

Castel Gandolfo. — Specola astronomica Vaticana : *Comunicazione; Ricerche astronomiche.*

— Id. Laboratorio astrofisico : *Ricerche spettroscopiche.*

Danemark.

Aarhus. — Det laerde selskab i Aarhus (Société des sciences et des lettres d'Aarhus) : *Årbog.*

— Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvegiæ, svegiæ : *Mathematica scandinavica.*

— Université : *Aarsberetning; Acta Jutlandica* (*Aarsskrift for Aarhus Universitet*).

Charlottenlund. — Det Danske meteorologiske Institut : *Communications magnétiques; Meddelelser.*

Kobenhavn (Copenhague). — Danish atomic energy commission : *Report on the activities.*

— Danmarks Institut for international udveksling af videnskabelige publikationer (Institut danois des échanges internationaux de publications scientifiques et littéraires) : *Bibliografi over Danmarks offentlige publikationer.*

— Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station* (*Nord, Scoresbysund*).

— Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser i Grønland : *Meddelelser om Grønland.*

— Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske Skrifter; Matematisk-fysiske Meddelelser.*

Espagne.

Barcelone. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato Alonso de Herrera. Instituto municipal de ciencias naturales : *Collectanea botanica a Barcinonensi botanico Instituto edita.*

— Instituto d'estudis catalans : *Cartell de premis.*

— Real Academia de ciencias y artes : *Memorias; Nomina del personal academico y annuario de la corporation.*

Granada. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Universidad. Instituto « Lopez-Neyra » de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia.*

— Universidad. Laboratorio de geologia : *Publicaciones.*

MADRID. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos.*

— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematicas y la Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica; Revista matematica hispano-americana.*

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica.*

— Id. Voir Real Sociedad española de fisica y quimica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales* (*Anales del Jardin botanico de Madrid*).

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » : *Farmacognosia.*

— Id. Instituto de edafologia y agrobiologia : *Anales de edafologia y agrobiologia.*

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española.*

— Id. Instituto « Jose Celestina Mutis » de citogenetica : *Genetica iberica.*

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos.*

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos.*

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » : *Bibliotheca hispana* (Seccion segunda : *Ciencias*).

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencia aplicada.*

— Id. *Instituto del hierro y del acero.*

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista.*

— Id. Instituto Eduardo Torroja de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion.*

— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Departamento de farmacia galenica y Sociedad española de farmacotecnia : *Galenica acta.*

— Id. Instituto Cajal de investigaciones biologicas : *Trabajos.*

— Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental.*

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia, Graellsia, revista de entomologos espanoles.*

— Observatorio astronomico : *Anuario; Boletin astronomico.*

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Anuario; Memorias; Revista.*

— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (A : *Fisica;* B : *Quimica*).

— Real Sociedad española de historia natural : *Boletin* (*Seccion geologica-biologica*).

— Universidad : *Revista.*

— Id. Laboratoire de recherches biologiques : *Travaux* (Deuxième édition).

SAN FERNANDO (CADIZ). — Instituto y Observatorio de marina : *Efemérides astronomicas.*

VALENCIA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivos español de morfologia.*

ZARAGOZA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica. Instituto del combustible : *Combustibles.*

Finlande.

HELSINKI. — Astronomical Observatory : *Publications.*
— Finnische geodätische Institut : *Suomen geodeettisen laitoksen julkaisuja* (*Veröffentlichungen*).
— Geofysiikan Seura (Geophysical Society of Finland) : *Geophysica.*
— Helsingin Yliopisto. Meteorologian laitos (University. Institute of Meteorology) : *Mitteilungen.*
— Merentutkimuslaitoksen (Havsforskningsinstitutet) (Institute of marine research) : *Contributions; Julkaisu* (*Skrift*).
— Societas scientiarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten) : *Bidrag till kännedom af Finlands natur och folk; Commentationes biologicæ; Commentationes physico-mathematicæ.*
— Suomalaisen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *F*(*olklore*) *F*(*ellows*) *Communications; Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften* (*Proceedings*)*; Toimituksia* (*Annales Academiæ scientiarum fennicæ*, Series A (I. *Mathematica;* II. *Chemica;* III. *Geologica-geographica;* IV. *Biologica;* V. *Medica;* VI. *Physica*).
— Id. Geophysikalische Observatorium : *Veröffentlichungen.*
OTANIEMI. — Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande.*
TURKU [ABO]. — Académie : *Acta Academiæ Aboensis* (*Mathematica et physica*).

Gibraltar.

— Meteorological Office at North Front : *Meteorological Observations.*

Grande-Bretagne.

ALDERMASTON. — United Kingdom atomic energy authority. Atomic weapons research establishment : *A. W. R. E. Report.*
CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions; Reprints.*
— Philosophical Society : *Author index to proceedings* (1843-1954) *and transactions* (1828-1928); *Biological reviews; Proceedings.*
— University : *Report of the Observatories syndicate.*
DORCHESTER (DORSET). — Atomic energy establishment : *Reactor group; Report.*
EDINBURGH. — Geological Society : *Transactions.*
— Royal Society : *Proceedings* (Section A : *Mathematical and physical sciences;* Section B : *Biology*)*; Transactions; Year book.*
HAILSHAM. — Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical almanac; The astronomical ephemeris; Explanatory supplement.*
— Royal Greenwich Observatory : *Bulletins; Greenwich observations in astronomy and magnetism; Royal observatory annals; Royal observatory bulletins.*
HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report; Rothamsted memoirs on agricultural science.*

HARWELL. — U. K. Atomic energy authority. Atomic energy research establishment : *Reactor group; Research group.*
— Id. Authority health and safety branch : *Report.*
— Id. Research group : *Analytical method; Bibliography; Lecture; Memorandum; Report; Translation.*

LONDON. — British aluminium Company : *Light metals bulletin.*
— British Antarctic survey (Falkland Islands dependencies survey) : *Scientific reports.*
— Chemical Society : *Journal; Proceedings.*
— Ciba Foundation : *Colloquia on endocrinology; Report; Study group; Symposium.*
— Geological Society : *Proceedings; Quarterly journal.*
— The Hakluyt Society : *Annual report and statement of accounts.*
— Institution of electrical engineers : *Science abstracts* (A : *Physics abstracts;* B : *Electrical engineers abstracts*).
— Institution of mechanical engineers : *The Chartered mechanical engineer; Proceedings of the automobile division; Proceedings of the Institution of mechanical engineers.*
— Linnean Society : *The Journal* (*Botany, Zoology*); *Proceedings.*
— Mathematical Society : *Proceedings.*
— Meteorological Office : *Geophysical memoirs; Monthly weather report; The observatories' year book; Report for the year; Scientific paper.*
— Ministry of housing and local government : *Radiostrontium and radiocæsium in drinking water in the United Kingdom. Results.*
— Nautical Almanac Office : Voir HAILSHAM.
— Physical Society : *Proceedings.*
— Physiological Society : *Monographs.*
— Royal astronomical Society : *Monthly notices; The quarterly journal.*
— Royal geographical Society : *The Geographical journal.*
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings.*
— Royal Society : *Biographical memoirs of fellows; Notes and records; Philosophical transactions; Proceedings* (Series A : *Mathematical and physical sciences;* Series B : *Biological sciences*); *Year book.*
— Royal Society. British national committee on space research : *United Kingdom report.*
— Royal Society. International scientific informations services : **Bulletin.**
— Royal Society of medicine : *Proceedings.*
— Science Museum library : *List of accessions to the library.*
— Trans-antarctic expedition committee. Trans-antarctic expedition 1955-1958 : *Scientific reports.*
— United Kingdom atomic energy authority : *Annual report; Atom; Atomic energy, Sectional list; Film catalogue; Radioisotopes review; Sheet.*
— Id. Voir HARWELL.
— *Electrical export review.*
— *Electrical review.*
— *Endeavour.*
— *Nature.*
— *Platinum metals review.*
— *Progress.*

LONG ASHTON. — University of Bristol. Agricultural and horticultural research station (The National fruit and cider Institute) : *The annual report.*

MANCHESTER. — British engine boiler and electrical insurance : *Technical report.*

— Literary and philosophical Society : *Memoirs and proceedings.*

TEDDINGTON. — National physical laboratory : *Notes on applied science; Quarterly list of papers published.*

WANTAGE (BERKSHIRE). — U. K. atomic energy authority. Wantage research laboratory. Research group : *Bibliography; Report.*

WORMLEY. — National Institute of oceanography : *Discovery reports.*

— National oceanographic council : *Annual report.*

Grèce.

ATHÈNES. — Académie d'Athènes : *Praktika.*

Hongrie.

BUDAPEST. — Banyaszati kutato Intezet (Hungarian research Institute for mining) : [*Publications*].

— Chambre de commerce de Hongrie : *Commerce extérieur hongrois.*

— Magyar tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica; Acta biologica; Acta botanica; Acta chimica; Acta chirurgica; Acta geologica; Acta mathematica; Acta medica; Acta microbiologica; Acta morphologica; Acta pædiatrica; Acta physica; Acta physiologica; Acta technica; Acta veterinaria; Acta zoologica; Magyar tudomany.*

— Vizgazdàlkodàsi tudomànyos kutato Intézet. (Institut de recherches de ressources hydrauliques) : *Vizügyi Közlemények* (*Revue d'hydraulique*).

— *Hungarian exporter.*

SZEGED. — Université : *Acta scientiarum mathematicarum.*

Irlande.

DUBLIN. — Dunsink Observatory : [*Publications*]; *Reprints.*

— Royal Dublin Society : *The scientific proceedings* (Series A, Series B).

— Royal Irish Academy : *Proceedings* (Sections A, B, C).

Italie.

BOLOGNA. — Accademia delle scienze dell'Istituto di Bologna. Classe di scienze fisiche : *Annuario; Atti* (*Rendiconti*).

CATANIA. — Accademia gioenia di scienze naturali in Catania : *Bolletino delle sedute.*

FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini; l'Universo.*

MESSINA. — Societa peloritana di scienze fisiche, matematiche e naturali : *Atti.*

MILANO. — Accademia medica lombarda : *Atti.*

— Associazione italiana della stampa tecnica, scientifica e periodica : *Bibliografica farmaceutica.*

— Istituto lombardo. Accademia di scienze e lettere : *Rendiconti* (A ; *Scienze matematiche, fisiche e geologiche;* B : *Scienze biologiche e mediche*).
— Societa italiana di chemioterapia : *Giornale italiano di chemioterapia.*

MODENA. — Accademia nazionale di scienze, lettere e arti : *Atti e memorie.*
— Università. Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni.*
— Id. Seminario matematico e fisico : *Atti.*

NAPOLI. — Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino.*
— Società nazionale di scienze, lettere e arti : *Rendiconti dell'Accademia delle scienze fisiche e matematiche.*

PADOVA. — Università : *Rendiconti del Seminario matematico.*

PALERMO. — Accademia di scienze, lettere e arti : *Atti* (*scienze*).
— Circolo matematico : *Rendiconti.*
— Istituto botanico e Giardino coloniale di Palermo : *Lavori.*

PAVIE. — Université. Institut d'entomologie agraire. Commission internationale de lutte biologique contre les ennemis des cultures : *Actes de la réunion internationale pour la lutte biologique à l'aide de fourmis du groupe* Formica rufa *et pour la visite à la réserve naturelle intégrale de Sasso Fratino;* [*Publications*].

PISE. — Università. Facoltà d'ingegneria : *Pubblicazioni.*

ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario; Atti* (*Memorie, Rendiconti : classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*); *Rendiconti delle adunanze solenni; Quaderno* (*Problemi attuali di scienze e di cultura*).
— Accademia nazionale dei XL : *Annuario generale; Rendiconti.*
— Consiglio nazionale delle ricerche : *La Ricerca scientifica* (Parte II ; *Rendiconti*); *Notiziario de « la ricerca scientifica »; Quaderni de la ricerca scientifica.*
— Istituto superiore di sanità : *Rendiconti.*
— Ministero dell'agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola : *Annali della sperimentazione agraria.*
— *Cultura medica.*

TERAMO. — Osservatorio astronomico « Vincenzo Cerulli » : *Note e comunicazioni.*

TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti* (I. *Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*).

TRIESTE. — Istituto sperimentale talassografico : *Annuario; Pubblicazioni.*
— Osservatorio geofisico sperimentale : *Bollettino di geofisica teorica ed applicata; Pubblicazioni.*

VENEZIA. — Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti* (*Classe di scienze matematiche e naturali; parte generale e atti ufficiali*); *Memorie* (*Classe di scienze matematiche e naturali*).

Malte.

VALLETTA. — The royal University of Malta : *Meteorological observations.*

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Annale; Bulletin.*

Norvège.

BERGEN. — Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner.*

— Universitetet : *Årbok* (*Matematisk-naturvitenskapelig serie, medisinsk serie*); *Årsmelding.*

— Id. Geofysisk Institutt : **Publikasjoner.**

BLINDERN (OSLO). — Université. Matematisk Institutt : *Nordisk matematisk tidskrift.*

OSLO. — Norske ingeniørorening og den polytekniske forening : *Teknisk ukeblad.*

— Det Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk Årbok.*

— Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica norvegica; Geofysiske publikasjoner* (*Geophysica norvegica*)*; Scientific results of the Norwegian antarctic expeditions* 1927-1928, *etc.*

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Excerpta medica Foundation : *Excerpta medica* (Section II : *Physiology, Biochemistry and Pharmacology;* Section XVI : *Cancer*).

— Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek; Proceedings* (Séries A : *Mathematical sciences;* B : *Physical sciences;* C : *Biological and medical sciences*)*; Verhandelingen* (*Afd. Natuurkunde*).

— Stichting Physica (Fondation Physica) : *Physica* (Série IV A des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*).

— Wiskundig Genootschap : *Nieuw archief voor wiskunde; Wiskundige opgaven met de oplossingen.*

DE BILT. — Koninklijk Nederlands meteorologische Instituut : *Jaarboek A* (*Meteorologie*)*; Jaarboek* B (*Aardmagnetisme*)*; Mededelingen en Verhandelingen; Meteorologische en oceanografische waarnemingen...; Seismic records at De Bilt; Synoptic and upper air observations in the Netherlands.*

DEN HELDER. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV B : *Archives néerlandaises de zoologie*).

GRONINGEN. — University. Kapteyn astronomical laboratory : *Observations of variable stars, report;* [*Publications*].

LEIDEN. — Sterrewacht : *Annalen van de Sterrewacht te Leiden.*

— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications.*

'S-GRAVENHAGE. — Commissie voor hydrologisch onderzoek T. N. O. : *Verslagen en mededelingen.*

— Fondation des Universités néerlandaises pour la Coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas.*

— Nederlandsche centrale organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek : *Jaarverslag.*

Pologne.

BIALYSTOK. — Akademia medyczna im. Juliana Marchlewskiego : *Roczniki* (*Annales Academiæ medicæ Bialostocensis*)*; Sklad osobowy i program wykladów.*

KRAKOW. — Polska Akademia nauk. Komisja nauk geologicznych : *Prace geologiczne.*

— Id. Komisja nauk rolniczych i lesnych : *Acta agraria et silvestria* (*Seria lesna; seria rolnicza; seria zootechniczna*).

— Polskie Towarzystwo geologiczne (Société géologique de Pologne) : *Rocznik Polskiego towarzystwa geologicznego* (*Annales*).

Lodz. — Politechnika Lodzka : *Zeszyty naukowe* (**Zeszyt specjalny**).

Lublin. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales* (Sectio A : *Mathematica;* Sectio AA : *Physica et Chemia;* Sectio C : *Biologia;* Sectio DD : *Medicina veterinaria;* Sectio E : *Agricultura*).

Poznan. — Poznanskie towarzystwo przyjaciol nauk (Société des amis des sciences et des lettres) : *Bulletin* (Série B : *Sciences mathématiques et naturelles*; Série C : *Médecine;* Série D : *Sciences biologiques*).

— Id. Wydzial lekarski : *Prace Komisji medycyny doswiadczalnej.*

— Id. Wydzial matematyczno-przyrodniczy : *Prace Komisji biologicznej; Prace Komisji geograficzno-geologicznej* (D. *geograficznej*); *Prace Komisja matematyczno-przyrodniczej.*

— Id. Wydzial nauk rolniczych i lesnych : *Prace Komisji nauk rolniczych i komisji nauk lesnych.*

— Uniwersytet im. Adama Mickiewicza : *Spis wykladow.*

Torun. — Uniwersytet M. Kopernika : *Sklad osobowy, Spis wykladow; Zeszyty naukowe* (*Nauki matematyczno-przyrodnicze*).

Warszawa. — Centralny Instytut informacji naukowo-technicznej i ekonomicznej (Institut central technique, scientifique et économique) : *Obzor pol'skoj tekhničeskoj literatury* (*Polish technical abstracts*).

— Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences) : *Bulletin de l'Académie polonaise des sciences* (*Série des sciences biologiques; Série des sciences chimiques; Série des sciences géologiques et géographiques; Série des sciences mathématiques, astronomiques et physiques*); *Nauka Polska; Publications of the Polish academy of sciences; The review of the Polish academy of sciences; Zeszyty problemowe nauki Polskiej.*

— Id. Distribution centre for scientific publications : *Quarterly review of scientific publications* (Séries B : *Biological sciences;* C : *Pure and technical sciences*).

— Id. Instytut biologii dóswiadczalnej im. M. Nenckiego: *Acta biologiae experimentalis.*

— Id. Instytut fiziki i Polskie towarzystwo fizyczne : *Acta physica polonica.*

— Id. Wydzial nauk medycznych. Polskie towarzystwo fiziologiczne (Litterae Societatis physiologorum polonorum) : *Acta physiologica polonica.*

— Polskie towarzystwo botaniczne : *Acta societatis botanicorum poloniæ; Monographiæ botanicæ.*

— Polski zwiazek entomologiczny (Société polonaise des entomologistes) : *Klucze do oznaczania owadow Polski; Polskie pismo entomologiczne* (Série B : *Entomologia stosowana*).

— Université : *Roczniki Uniwersytetu Warszawskiego.*

— Id. Wydzial geologii : *Biuletyn geologiczny.*

Wroclaw. — Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences). Instytut matematyczny : *Colloquium mathematicum; Studia mathematica; Zastosowania matematyki.*

— Polskie towarzystwo zoologiczne : *Zoologica poloniæ* (*Archivum societatis zoologorum poloniæ*).

— Wroclawskie towarzystwo naukowe (Société des sciences et des lettres de Wroclaw) : *Annales Silesiæ; Sprawozdania.*

Portugal.

COIMBRA. — Universidade. Observatorio astronomico : *Efemerides astronómicas.*

LISBOA. — Serviços geológicos de Portugal : *Comunicacões.*

— *Gazeta de matematica.*

— *Portugaliae mathematica.*

PORTO. — Faculdade de ciências : *Anais.*

SETUBAL. — *Previsão do tempo.*

Roumanie.

BUCURESTI. — Academia Republicii populare romîne : *Analele; Colectia « teoria probabilitător »; Comunicările : Fauna Republicii populare romîne; Flora Republicii populare romîne; Revue de chimie; Revue de géologie et de géographie; Revue d'électrotechnique et d'énergétique; Revue de mathématiques pures et appliquées; Revue de mécanique appliquée; Revue de physique; Revue des sciences médicales; Studii şi cercetări de astronomie şi seismologie; Studii şi cercetări de biologie (seria biologie animală, biologie vegetală); Studii şi cercetări de chimie.*

— Id. Biblioteca : *Seria de biobibliografii; Studii şi cercetări de bibliologie.*

— Id. Id. Centrul de cercetări antropologie : *Problème de antropologie.*

— Id. Centrul de cercetări metalurgicc : *Revue roumaine de métallurgie; Studii şi cercetări de metalurgie.*

— Id. Comisia pentru ocrotirea monumentelor naturii : *Ocrotirea naturii.*

— Id. Institutul de biochimie : *Studii şi cercetări de biochimie.*

— Id. Institutul de biologie « Traian Săvulescu » : *Revue de biologie.*

— Id. Institutul de endocrinologie « Prof. C. I. Parhon » : *Studii şi cercetări de endocrinologie.*

— Id. Institutul de energetica : *Revue d'électrotechnique et d'énergétique; Studii şi cercetări de energetica.*

— Id. Institutul de fizică atomică şi Institutul de fizică : *Studii şi cercetări de fizică.*

— Id. Institutul de fiziologie normală şi patologică « Dr. D. Danielopolu » : *Studii şi cercertări de fiziologie.*

— Id. Institutul de ftiziologie : *Probleme de tuberculoza.*

— Id. Institutul de inframicrobiologie : *Studii şi cercetări de inframicrobiologie.*

— Id. Institutul de matematica : *Monografii asupra teoriei algebrice a mecanismelor automate; Publications (Seminar O. Onicescu, Seminar S. Stoilov, Seminar M. Nicolescu); Studii şi cercetări matematice.*

— Id. Institutul de mecanică aplicată « Traian Vuia » : *Revue de mécanique appliquée; Studii şi cercetări de mecanică aplicată.*

— Id. Institutul de medicină internă : *Studii şi cercetări de medicină internă.*

— Id. Institutul de neurologie « I. P. Pavlow » : *Studii şi cercetări de neurologie.*

— Id. Institutul de psihologie : *Revista de psihologie.*

— Id. Sectia de geologie şi geografie şi Institutul de geologie, geofizică şi geografie : *Studii şi cercetări de geologie.*

— Institutul politehnic : *Buletinul.*

— Muséum d'histoire naturelle « Gr[igore] Antipa » : *Travaux.*

— Observatoriu din Bucureşti : *Anuarul.*

— Id. Secteur solaire : *Observations solaires.*

— Societatea de științe matematice și fizice din R. P. R. : *Bulletin mathématique.*

— Université C. I. Parhon : *Analele (Seria științele naturii; Biologie; Chimie; Geologie-Geografie; Matematică-fizică).*

Cluj. — Academia Republicii populare romîne. Filiala Cluj : *Studii și cercetări de agronomie, de biologie, de chimie.*

— Id. Institutul de calcul : *Studii și cercetări de matematică.*

— Id. Institutul de cercetări medicale : *Studii și cercetări de medicină.*

— Université Babes-Bolyai : *A Kolozsvari V. Babes és Bolyai egyetemek : Közleményei; Buletinul Universitătilor « V. Babes » și Bolyai (Seria : științele naturii); Studia Universitatis Babes-Bolyai (Biologia; Chemia; Geologia-geografia; Mathematica; Physica).*

Jași. — Institutul politehnic din Jași : *Buletinul.*

— Université : *Analele științifice ale Universității « Al. I. Cuza » din Iași (I. Matematică, fizică, chimie; II. Științe naturale).*

Timișoara. — Academia Republicii populare romîne. Baza de cercetări stiintifice : *Studii și cercetări (Biologie și științe agricole; Științe chimice; științe medicale; științe tehnice).*

— Id. Institutul politehnic : *Lucrările consfătuirii de sudură și incercări de metale.*

Suède.

Djursholm. — Institut Mittag-Leffler : *Acta mathematica.*

Göteborg. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Handlingar (Meddelanden från Göteborgs musei zoologiska avdelning).*

Lund. — Institute of freshwater research : *Report.*

— Université : *Lunds Universitets årsberättelse; Lunds Universitets årsskrift.*

Stockholm. — Fondation Nobel : *Les prix Nobel.*

— Kungl. Svenska Vetenskapsakademien : *Arkiv för astronomi; Arkiv för botanik; Arkiv för fysik; Arkiv för geofysik; Arkiv för kemi; Arkiv för matematik; Arkiv för mineralogi och geologi; Arkiv för zoologi; Årsbok; Avhandlingar i naturskyddsärenden; Handlingar; Sveriges Statskalender.*

— Observatorium : *Annaler (Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium).*

— Sveriges geologiska Undersökning : *Årsberättelse; Avhandlingar och Uppsatser* (Série C : *Årsbok*); *Karta* (Sér. Ad. Sér. Ba); *Oversiktskartor med beskrivningar;* [*Publications*].

Uppsala. — Kungl. Vetenskaps-Societeten : *Årsbok.*

— Société médicale : *Uppsala Läkareförening Förhandlingar (Acta Societatis medicorum Upsaliensis).*

— Université : *Årsskrift.*

— Id. Geological Institutions : *Bulletin.*

— Id. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande.*

— Id. Seismological Institute : *Seismological bulletin.*

— *Zoologiska bidrag från Uppsala.*

Suisse.

BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta.*

— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses.*

BERNE. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica.*

— Société helvétique des sciences naturelles : *Actes.*

GENÈVE. — Observatoire : *Publications* (Série A).

— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences; Mémoires.*

— *Enseignement mathématique* (*L'*). Voir **Publications des Institutions internationales.**

— *Journal de chimie physique.* Voir PARIS : Société de chimie physique.

LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin.*

ZURICH. — Eidgenössiche Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**

— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen;* [*Separata*].

Tchécoslovaquie.

BRATISLAVA. — Slovenska Akademie vied (Academia scientiarum et artum slovaca) : *Biologia; Bratislavské lekárske listy; Chemické zvesti; Elektrotechnikỳ časopis; Geografický časopis; Geologický sbornik; Lekárske práce* (*oddelenia chemickych a biologickych vied*)*; Matematicko-fysikálny časopis; Naša veda; Neoplasma; Pol'nohospodarstvo; Strojnícky časopis; Svet vedy; Vodohospodarsky časopis.*

— Université Komensky. Faculté des sciences naturelles : *Acta facultatis rerum naturalium universitatis Comenianæ* (*Botanica; Mathematica*).

BRNO. — Ceskoslovenska Akademie věd. (Académie tchécoslovaque des sciences) : *Prace Brnenské zakladny Československé Akademie věd* (*Acta academiæ scientarum čechoslovenicæ basis Brunensis*).

— Université d'agriculture et sylviculture : *Sbornik vysoké školy zemědělské v Brně* (*Acta Universitatis agriculturæ*) (Rada A : *Spisy fytotechnické, zootechnické a ekonomické;* Rada B : *Spisy veterinarni;* Rada C : *Spisy fakulty lesnické*).

— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica facultatum medicinæ Universitatum Brunensis et Olomucencis.*

— Id. Faculté des sciences : *Spisy přirodovědecke faculty* (*Publications*).

OLOMOUC. — Université Palacky. Faculté des sciences : *Acta Universitatis Palackianæ Olomucensis, Facultas rerum naturalium* (*Biologica; Matematika-fysika-chemie*).

ONDREJOV. — Ceskoslovenska Akademie vied. Institut d'astronomie : *Bioulleten' astronomitcheskikh Institutov tchekhoslovakii* (*Bulletin of the astronomical Institute of Czechoslovakia*).

PARDUBICE. — Vysoká škola chemicko-technologická : *Sbornik vedeckých prací.*

OPAVA. — Československa Akademie věd. Slezský ústav : *Přírodovědny časopis Slezský* (*Acta rerum naturalium districtus Silesiæ*).

PRAHA. — Československa Akademie věd (Académie tchèque des sciences) : *Collection of czechoslovak chemical communications; Czechoslovak journal of physics; Czechoslovak mathematical journal; Rozpravy* (*Řada matematických a přírodních věd, Řada společenských věd, Řada technických věd*)*; Novinky.*

— Id. Astronomický ústav : *Bioulleten astronomitcheskikh institutov Tchekhoslovakii* (*Bulletin of the astronomical institutes of Czechoslovakia*).

— Id. Biologický ústav : *Biologia plantarum.*

— Id. Geofysikálni ústav : *Bulletin ceskoslovenskych seismickych stanic* (*Bulletin séismique des stations séismologiques tchécoslovaques*); *Publications* (*Rezultaty geomagnitnykh...*).

— Statni lékarska knihovna (National medical library) : *The annual of czechoslovak medical literature.*

Praha et Bratislava. — Ceskoslovenska Akademie věd et Slovenska Akademie vied. Publishing house : *Bulletin.*

Turquie.

Ankara. — Université. Faculté des sciences : *Communications* (Série A : *Mathématiques-Physique*; Série B : *Chimie;* Série C : *Sciences naturelles*).

Istanbul. — Teknik Üniversitesi : *Bülteni.*

— Université. Faculté des sciences : (*Revue*) *Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi* (Série A : *Mathématiques pures et appliquées;* Série B : *Sciences naturelles;* Série C : *Astronomie-Physique-Chimie*).

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

Abastumani. — Académie des sciences de Géorgie. Abastuman'skaja astrofizitcheskaja Observatorija : *Bioulleten'.*

Achkhabad. — Académie des sciences du Turkmenistan : *Izvestija Akademii nauk Tourkmenskoï S. S. R.* (*Serija biologitcheskikh nauk; serija fiziko-tekhnitcheskikh, khimitcheskikh i geologitcheskikh nauk*).

Alma Ata. — Académie des sciences du Kazakstan : *Khabarchysy* (*Vestnik Akademii nauk Kazakhskoï S. S. R.*); *Khabarlary* (*Izvestija Akademii nauk Kazakhskoï S. S. R.*) (*Serija botaniki i potchvovedenija; Serija energetitcheskaja; Serija geologitcheskaja; Serija gornogo dela; Serija khimitcheskaja*). [*Publications*].

— Id. Altaïskiï gornometallurgitcheskiï nautchno-issledovatel'skiï Institut : [*Publications*].

— Id. Institut astrofizitcheski : *Izvestija astrofizitcheskogo instituta;* **Troudy astrofizitcheskogo instituta.**

— Id. Institut botaniki : *Flora sporovykh rasteniï Kazakhstana; Troudy;* [*Publications*].

— Id. Institut geologitcheskikh nauk : [*Publications*].

— Id. Institut jadernoï fiziki : *Troudy;* [*Publications*].

— Id. Institut potchvovedelija : *Troudy.*

— Id. Institut zoologii : *Troudy.*

— Id. Kazakhskiï filial geografitcheskogo Obchtchestva S. S. S. R. : *Voprosy geografii Kazakhstana.*

Bakou. — Académie des sciences d'Azerbaïdjan : *Azerbaïdjanskiï khimitcheskiï journal; Doklady; Izvestija Akademii nauk Azerbaïdjanskoï S. S. R.* (*Serija biologitcheskikh i medicinskikh nauk; Serija fiziko-matematitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk; Serjia geologo-geografitcheskikh nauk; Serjia obchtchestvennykh nauk*).

Burakan. — Académie arménienne des sciences. Observatoire astronomique : *Soobchtchenija Biourakanskoï observatorii; [Publications].*

Douchanbe. — Académie des sciences du Tadjikistan : *Doklady Akademii nauk Tadjikskoï S. S. R.; Izvestija Akademii nauk Tadjikskoï S. S. R. (Otdelenie geologo-khimitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk; sel'skokhozjaistvennykh i biologitcheskikh nauk).*

— Id. Botanitcheski Institut : *Troudy botanitcheskogo Instituta.*

— Id. Institut astrofiziki : *Bioulleten' Instituta astrofiziki; Bioulleten' komissii po kometam i meteoram astronomitcheskogo Soveta AN S. S. S. R.; Troudy.*

— Id. Institut geologii : *Asarkhoi Instituti geologija (Troudy Instituti geologija).*

— Id. Institut khimii : *Troudy.*

— Id. Pamirskaja biologitcheskaja stantsija botanitcheskogo Instituta : *Troudy.*

— Id. Tadjikskoe Respoublikanskoe matematitcheskoe Obchtchestvo : *Troudy.*

Erevan. — Académie arménienne des sciences : *Doklady; Izvestija (Biologitcheskie nauki; Khimitcheskie nauki; Obchtchestvennye nauki; Serija fizikomatematitcheskikh nauk; Geologitcheskie i geografitcheskie nauki; Serija tekhnitcheskikh nauk).*

Gorki. — Ministerstvo vyschego i srednego spetsial'nogo obrazovznija S. S. S. R. : *Izvestija vyschikh outchebnykh zavedenii (Radiofizika).*

Kazan. — Ministère de l'Enseignement supérieur de l'U. R. S. S. Université Oulianof-Lenine : *Izvestija vyschikh outchebnykh zavedeniï (Matematika; Radiofizika).*

— Id. Astronomitcheskaja Observatorija im. V. P. Engelgardta : *Bioulleten' astronomitcheskoï observatorii im. Engel' gardta; [Publications].*

Kharkov. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Astronomitcheskiï Sovet : *Izvestija komissii po fizike planet.*

— Kharkovskiï gosoudarstvennyï Universitet imeni A. M. Gor'kogo. Observatoire astronomique : *Cirkuljar astronomitcheskoï observatorii.*

Kiev. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Dopovidi Akademiï nauk Oukraïns'koï R. S. R.; Oukrainskiï khimitcheskiï journal.*

— Id. Botanitchniï Sad : *Pratsi botanitchnogo sadou (Troudy botanitcheskogo sada); Visnik.*

— Id. Institut biokhimiï : *Oukraïns'kiï biokhimitchniï journal.*

— Id. Institut botaniki : *Oukraïns'kiï botanitchniï journal.*

— Id. Institut elektrosvarki im. E. O. Patona : *Avtomatitcheskaja svarka.*

— Id. Institut elektrotekhniki : *Avtomatika.*

— Id. Institut fiziologiï im. O. O. Bogomol'tsa : *Fiziologitchniï journal.*

— Id. Institut matematiki : *Oukrainskiï matematitcheskiï journal.*

— Id. Institut mekhaniki : *Prikladna mekhanika.*

— Id. Institut mikrobiologii im. akad. D. K. Zabolotnogo : *Microbiologitchniï journal.*

— Id. Poltavskaja gravimetritcheskaja Observatorija : *Troudy.*

— Id. Viddil fiziko'matematitchnikh nauk : *Oukraïns'kiï fizitchniï journal.*

— Id. Viddil khimitchnikh i geologitchnikh nauk : *Geologitchniï journal.*

— Glavnaja astronomitcheskaja Observatorija : *Izvestija glavnoï astronomitcheskoï Observatorii.*

Leningrad. — Académie des sciences. Voir Moscou.

— Gornyï Institut imeni G. V. Plekhanova (Institut des mines) : *Zapiski Leningradskogo ordena Lenina i Troudovogo krasnogo znameni gornogo Instituta imeni G. V. Plekhanova* (*Avtomatika i telemekhanika v gornom dele; Matematika, fizika; Razvedotchnoe bourenie; Teoretitcheskaja mekhanika teorija Uprougosti*).

— Université : *Vestnik Leningradskogo Universiteta* (*Serija biologii; fiziki i khimii; geologii i geografii; matematiki, mekhaniki, astronomii*).

Lvov. — L'vovskiï gosoudarstvennyi Universitet imeni Ivana Franko : *Dopovidi ta povidomlenija; Fizitchniï zbirnik; Zbirnik robit aspirantiv* (*mekhaniko-matematitchnogo ta fizitechnogo fakoultetiv*).

— Id. Astronomitcheskaja Observatorija : *Cirkouljar.*

Minsk. — Académie des sciences de Bielorussie : *Doklady Akademii navuk B. S. S. R.; Vestsi Akademii navuk B. S. S. R.* (*Seryja bijalagitchnykh navuk; Seryja fizika-tekhnitchniykh navuk*).

— Id. Energetitcheskiï Institut : [*Publications*].

— Id. Fiziko-tekhnitcheskiï Institut : *Sbornik nautchnykh troudov;* [*Publications*].

— Id. Fundamental'naja biblioteka im. V. G. Belinskogo : *Bibliografija izdaniï Akademii nauk Belorusskoï S. S. R.*

— Id. Institut biologii : *Bioulleten';* [*Publications*].

— Id. Institut energetiki : [*Publications*].

— Id. Institut fisiki i Institut matematiki i vytchislitel'noï tekhniki : [*Publications*].

— Id. Institut fiziologii : [*Publications*].

— Id. Institut geologitcheskikh nauk : *Troudy Instituta geologitcheskikh nauk.*

— Id. Institut machiniovedenija : [*Publications*].

— Id. Institut stroitel'stva i arkhitektury (Institut de construction et architecture) : [*Publications*].

Moscou. — Académie d'agriculture : *Vestnik sel'skolkhozjaïstvennoï nauki.*

— Id. Vseoiouznyï Institut rastenievodstva : *Troudy po prikladnoï botanike genetike i selektsii.*

— Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Akoustitcheskiï Journal; Astronomitcheskiï journal; Biofizika; Biokhimija; Citologija; Doklady; Fizika tverdogo tela* (*Solid state physics*); *Fiziologija rasteniï; Fiziologitcheskiï Journal S. S. S. R.; Geokhimija; Geologija roudnykh mestorojdeniï; Geomagnetizm i aeronomija; Izvestija* (*Otdelenie khimitcheskikh nauk, tekhnitcheskikh nauk*) : (*Energetika i avtomatika; Metallurgia i toplivo; Mekhanika i machinostroenie*); (*Serija biologitcheskaja; fizitcheskaja; geofizitcheskaja; geografitcheskaja; geologitcheskaja; matematitcheskaja*); *Journal analititcheskoï khimii; Journal eksperimentalnoï i teoretitcheskoï fiziki; Journal fizitcheskoï khimii; Journal nautchnoï i prikladnoï fotografii i kinematografii; Journal neorganitcheskoï khimii; Journal obchtcheï biologii; Journal obchtcheï khimii; Journal prikladnoï khimii; Journal prikladnoï mekhaniki i tekhnitcheskoï fisiki* (*PMTF*); *Journal strukturnoï khimii; Journal tekhnitcheskoï fiziki; Journal vyscheï nervnoï deiatel'nosti imeni I. P. Pavlova; Journal vytchislitel'noï matematiki i matematitcheskoï fiziki; Kinetika i kataliz; Kolloidnyï Journal; Kristallografija; Matematitcheskii Sbornik; Mikrobiologija; Neftekhimija; Optika i spektroskopija; Ouspekhi fizitcheskikh nauk; Ouspekhi khimii; Ouspekhi matematicheskikh nauk; Ouspekhi sovremennoï biologii; Paleontologitcheskiï Journal; Potchvovedenie; Pribory i tekhnika eksperimenta;*

Priroda; Radiobiologija; Radiokhimija; Radiotekhnika i elektronika; Teorija verojatnosteï i ee primenenija; Vestnik; Voprosy ikhtiologii; Vysokomolekuljarnye soedinenija; Zoologitcheskii Journal.

— Id. Astronomitcheskiï soviet (Conseil astronomique) : *Peremennye zvezdy; [Publications]* (Voir KHARKOV).

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheskii cirkuljar.*

— Id. Commission océanographique (Okeanografitcheskaja Komissija) : *Okeanologija.*

— Id. Établissement central de recherches sur l'énergie atomique (Gosoudarstvennyï komitet soveta ministrov S. S. S. R. po ispol'zovaniou atomnoï energii) : *Atomnaja energija.*

— Id. Gosenergoizdat : *Elektritchestvo; Teploenergetika.*

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Astronomitcheskii ejegodnik S. S. S. R.; Bioulleten' Instituta teoretitcheskoï astronomii; Efemeridy malykh planet; Troudy instituta teoretitcheskoï astronomii.*

— Id. Institut d'économie : *Voprosy ekonomiki.*

— Id. Institut d'ethnographie Mikloukho-Maklaja : *Sovetskaja etnografija.*

— Id. Institut d'informations scientifiques : *Referativnyï journal (Astronomija i geodezija; elektrotekhnika; fizika; geografija; geologija; khimija; matematika).*

— Id. Institut paléontologique et des sciences géologiques : *Troudy paleontologitcheskogo Instituta.*

— Id. Section des sciences techniques (Otdelenie tekhnitcheskikh nauk) : *Injenernyï journal; Prikladnaja matematika i mekhanika ï(PMM).*

— Id. Id. Institut d'automatique et télémécanique : *Avtomatika i telemekhanika.*

— Id. Société panunioniste astronomo-géodésique : *Bioulleten' vsesoiouznogo astronomo-geodezitcheskogo Obchtchestva.*

— Id. Société panunioniste de botanique : *Botanitcheskiï journal.*

— Id. Société panunioniste d'entomologie : *Entomologitcheskoe obozrenie (Revue d'entomologie de l'U. R. S. S.).*

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestija vsesoiouznogo geografitcheskogo Obchtchestva.*

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoiouznogo mineralogitcheskogo Obchtchestva.*

— Académie des sciences médicales : *Vestnik Akademii medicinskikh nauk S.S.S.R.*

— Ministerstvo zdravookhranenija S.S.S.R. (Ministère de la Santé publique) : *Khirurgija; Sovestkaia medicina; Sovetskoe zdravookhranenie.*

— Id. Khirourgitcheskoe Obchtchestvo pirogova : *Vestnik khirurgii imeni I. I. Grekova*

— Moskovskiï gosoudarstvennyï Universitet imeni M. V. Lomonosova : **Kataliz v vyschei chkole**; *Ornitologija; Otcherki regional'noï geologii S. S. S. R.; Sbornik troudov MGU po mejdounarodnomou geofizitcheskomou godou (astronomija); Vestnik moskovskogo Universiteta* (Serija I : *Matematika, mekhanika;* Serija II : *Khimija;* Serija III : *Fizika, astronomija;* Serija IV : *Geologija;* Serija V : *Geografija;* Serija VI : *Biologija, potchvovedenia); Voprosy antropologii.*

— Id. Belomorskaï biologitcheskaja stantsija (White sea biological station) : **Troudy : Biologija Belogo Morja.**

— Id. Institut astronomique P. K. Sternbzrg : *Soobchtchenija gosoudarstvennogo astronomitcheskogo instituta imeni P. K. Chternberga; Troudy gosoudarstvennogo astronomitcheskogo instituta imeni P. K. Chternberga.*

— Id. Musée zoologique : *Sbornik troudov zoologitcheskogo Mouzeja.*

— Moskovskoe matematitcheskoe Obchtchestvo : *Matematitcheskii sbornik; Ouspekhi matematitcheskikh nauk.*

— Société des naturalistes de Moscou : *Bioulleten' Moskovskogo Obchtchestva ispytateleï prirody (Otdel biologitcheskiï, geologitcheskiï); Materialy k poznaniiou fauny i flory S. S. S. R. (Contributions à la connaissance de la faune et de la flore de l'U. R. S. S.) (Otdel botanitcheskiï); Troudy (Otdel biologitcheskiï).*

Novosibirsk. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne : *Geologija i geofizika; Izvestija Sibirkogo otdelenija Akademii nauk S. S. S. R.; Journal prikladnoï mekhaniki i tekhnitcheskoï fiziki (PMTF); Sibirskii matematitcheskiï journal.*

Petrozavodsk. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Carélie : *Troudy Karel'skogo filiala Akademii nauk S. S. S. R.* [*materialy po geologii Karelii : po gidrologii (limnologii) Karelii*].

Riga. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas PSR zinātnu akadēmijas Vēstis (Izvestija) (Serija khimitcheskaja).*

— Id. Fundamentala biblioteka : *Latvijas PSR zinātnu akadēmijas izdevumu bibliografija.*

Simiez. — Observatoire astrophysique de Crimée : *Izvestija Krymskoï astrofizitcheskoï Observatorii.*

Sverdlovsk. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de l'Oural : *Fizika metallov i metallovedenie.*

Tachkent. — Académie des sciences de l'Uzbekistan. Observatoire astronomique : *Cirkuliar Tachkentskoï astronomitcheskoï Observatorii;* [*Publications*].

Tallinn. — Académie des sciences de l'Estonie : *Soobchtchenija Pribaltiïskoï komissii po izoutchenijou migratsiï ptits (Communications of the Baltic Commission for the study of bird migration); Toimetised (Izvestija) (Serija biologitcheskaja; Serija fiziko-matematitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk). Serija obchtchestvennykh nauk;*

— Id. Ehituse ja ehitusmaterjalide Instituut (Institut de la construction) : *Uurimusi ehituse alalt.*

— Id. Geologia Instituudi : *Uurimused.*

— Id. Institut eksperimental'noï i klinitcheskoï mediciny : [*Publications*].

— Id. Institut khimii : *Gorioutchie slancy khimija i tekhnologija.*

— Id. Kodu-Uurimise Komisjon : *Kodu-Uurimise teated.*

— Id. Loodusuurijate selts (Société des naturalistes) : *Eesti loodusteaduste arkiiv (Acta scientiarum naturalium estonicarum); Geoloogilised märkned; Loodus ja matemaatika.*

— Id. Majunduse Instituut : Tööstuse ja ehituse ökonoomika küsimusi (Questions économiques d'industrie et construction).

Tartu. — Académie des sciences de l'Estonie : *Eesti loodus (Priroda Estonii).*

— Id. Astronoomia Observatooriumi : *Publikatsionnid.*

— Id. Institut physique et astronomique : *Füüsika ja astronoomia Instituudi uurimused; Troudy Instituta fiziki i astronomii (Issledovanija po liouminestsentsii; Issledovanija po teoretitcheskoï fizika).*

— Id. Looduskaitse Komisjon : *Looduskaitse bülletään.*

— Id. Zoologia ja botaanika Instituut : *Eesti NSV floora; Hiidrobioloogilised uurimused.*

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchtchenija Akademii nauk Grouzinskoï S. S. R.* (éditions en langues russe et géorgienne).

— Id. Institut de botanique : *Troudy Tbilisskogo botanitcheskogo Instituta.*

— Id. Instituta geofiziki : *Troudy.*

— Id. Institut prikladnoï khimii i elektrokhimii : *Troudy.*

— Id. Vytchislitel'nyïtsentr (Centre de calcul) : **Troudy vytchislitel'nogo tsentra.**

VILNO. — Académie des sciences de Lithuanie : **Lietuvos matematikos rinkinys** (**Litovskiï matematitcheskiï sbornik**); *Lietuvos TSR mokslu akademijos darbei* (*Troudy*) (Serija A, B, C).

— Id. Institut de botanique : [*Publications*].

— Id. Institut de géologie et géographie : *Moksliniai pranešimai* (*Wissenschaftliche Berichte*).

— Id. Institut de mathématique Steklov : *Troudy VI vsesoiouznogo sovechtchanija po teorii verojatnosteï i matematitcheskoï statistike.*

— Id. Id. Société de géographie de Lithuanie : *Geografinis metraštis* (*Geografitcheskii ejegodnik; Geographisches Jahrbuch*).

— Université. Observatoire astronomique : *Astronomijos Observatorijos biuletens.*

VLADIVOSTOK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Dal'nevostotchnyï filial imeni V. L. Komarova (Filiale d'Extrême-Orient) : *Komarovskie tchtenija; Materialy k izoutcheniiou jen'-chenja i limonnika; Materialy k izoutcheniiou stimoulirouiouchtchikh i tonizirouiouchtchikh sredstv-korija jen'chenja i limonnijka; Materialy po issledovaniiou khimitcheskogo syr'ja Dal'nego Vostoka; Soobchtchenija; Troudy* (*Serija botanitcheskaja; Geologitcheskaja serija; Serija khimitcheskaja; Serija rastenievodtcheskaja*); *Troudy gorno-taejnoï stantsii.*

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Boris Kidrich Institute of nuclear sciences : *Bulletin.*

— Srpska Akademija nauka i umetnosti (Académie serbe des sciences) : *Bulletin* (*classe des sciences médicales*); *Glas* [(*Comptes rendus*) (*Odelienie meditsinskikh nauka; prirodno-matematitchkikh nauka; tekhnitchkikh nauka*)]; *Glasnik; Godichniak; Posebna izdania* (*Odeljenje teknĭckih nauka*); *Zbirka astronomsko-numeritchkikh radova* (*Godichniak nacheg neba*).

— Id. Machinski Institut : *Zbornik radova.*

— Id. Matematitchki Institut : *Publications de l'Institut mathématique.*

— Observatoire astronomique : [*Publications*].

— Université. Faculté d'électrotechnique : *Posebna izdania; Publikacije elektrotehničkog Fakulteta* (*Serija matematika i fizika*).

— Zavod za geoloska i geofizička istrazivanja : *Vesnik* (*geologija*).

LJUBLJANA. — Geoloski zavod LR Slovenije : *Geologija razprave in poročila.*

— Slovenska Akademija znanosti in umetnosti (Academia scientiarum et artium Slovenica) : *Letopis.*

— Id. Razred za matematicne, fizikalne in tehnicne vede : *Dela* (Classis III).

— Id. Razred za prirodoslovne in medicinske vede (Classis IV : Historia naturalis et medicina) : *Razprave* (*Dissertations*).

— Id. Id. Institut za geografijo : *Dela* (*Opera*); *Geografski zbornik* (*Acta geographica*).

SARAJEVO. — Zavod za geoloska istraživanja ispitivanja gradevinskog materijala i Tla N. R. BiH (Institut des recherches géologiques et des études du matériel de construction et du sol) : *Geološki glasnik* (*Bulletin géologique*).

SKOPJE. — Université. Faculté des sciences. Institut de mathématiques : *Éditions spéciales*.

ZAGREB. — Conseil des Académiciens de la R. P. F. de Yougoslavie : *Bulletin scientifique*.

— Drustvo matematičara i fizičara N. R. Hrvatske (Societas mathematicorum et physicorum Croatiæ) : *Glasnik matematičko- fizički i astronomski* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*).

— Hrvatsko kemijsko društvo (Croatian chemical Society) : *Croatica chemica acta* (*Arhiv za kemiju*).

— Institut za geološka istraživanja u Zagrebie i Krvatskog geološkog drustva (Institut pour les recherches géologiques de la République populaire de Croatie et Société géologique Croate) : *Geološki vjesnik* (*Bulletin géologique*).

ASIE.

Ceylan.

PERADENIYA. — University of Ceylon : *Ceylon journal of science* (*Biological sciences*).

Chine.

PEKING. — Academia sinica : *Scientia sinica*.

— *Acta mathematica sinica;*

— *Acta palaeontologica sinica*.

TAIPEI (FORMOSE). — Chinese chemical Society : *Journal*.

Chypre.

NICOSIA. — Society of Cyprus studies : *Kupriakai spooudai*.

Corée.

SÉOUL. — National Academy of sciences : *Bulletin; Journal*.

Inde.

AGRA. — Academy of zoology : *The Annals of zoology*.

— University : *Journal of research* (*Science*).

ALLAHABAD. — Hindi science academy : *Vijnana parishad anusandhan patrika*.

— Mathematical society : *Indian journal of mathematics*.

— National academy of sciences : *Proceedings*.

BANGALORE. — Indian academy of sciences : *Proceedings* (Section A, B).

CALCUTTA. — Indian Institute for biochemistry and experimental medicine : *Annals of biochemistry and experimental medicine.*

— Zoological survey of India : *Annual report.*

— Id. Indian Museum : *Records.*

CHANDIGARH. — Panjab University : *Research bulletin (Science).*

KARACHI. — Pan indian Ocean science association : *Newsletter.*

LUCKNOW. — Central drug research : *Ten-year report.*

NEW DELHI. — The indian council for cultural relations : *Thaqafatu'l-Hind (Indian culture).*

— Institution of telecommunication engineers : *Journal.*

— National Institute of sciences of India : *Bulletin; Proceedings* (A : *physical sciences;* B : *biological sciences*); *Year book.*

Israël.

JÉRUSALEM. — Research Council of Israël : *Bulletin* (Section A : *Chemistry;* Section B : *Zoologie;* Section C : *Technology;* Section D : *Botany;* Section E : *Experimental medicine;* Section F : *Mathematics and physics;* Section G : *Geo-sciences*).

Japon.

ABUYAMA. — Kyoto University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological bulletin.*

FUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of engineering : *Memoirs of the taculty of engineering.*

— Id. Faculty of science : *Memoirs of the faculty of science* (Serie A : *Mathematics;* Serie B : *Physics;* Serie D : *Geology*).

— Id. Research association of statistical sciences : *Bulletin of mathematical statistics.*

— Id. Research institute for applied mechanics : *Reports.*

HIROSHIMA. — University : *Journal of science* (Séries A : *Mathematics, physics, chemistry;* Séries A-I : *Mathematics;* Séries A-II : *Physics and chemistry*).

— Id. Research Institute for theoretical physics : **Scientific reports.**

KANAZAWA. — University. Faculty of science : *The science reports of the Kanazawa University.*

KAWASAKI-SHI. — Geological survey of Japan : *Bulletin; Reports;* [*Publications*].

— Tokyo shibaura electric Co : *Toshiba review.*

KOBÉ. — University. Faculty of engineering : *Memoirs.*

KUMAMOTO. — University. Faculty of engineering : *Memoirs.*

— Id. Faculty of science : *Kumamoto journal of science* (Séries A : *Mathematics, physics and chemistry;* Séries B, Section 1 : *Geology*).

KYOTO. — Physico-chemical Society of Japan : *The review of physical chemistry of Japan.*

— Research Institute for fundamental physics and the physical Society of Japan : *Progress of theoretical physics.*

— Technical University. Faculty of industrial arts : *Memoirs* (*Science and technology*).

— University : *Journal of mathematics of Kyoto University.*

— Id. College of science : *Memoirs* (Série B : *Biology; Geology and mineralogy*).

— Id. Disaster prevention research Institute : *Bulletin.*

— Id. Faculty of engineering : *Memoirs.*

— Id. Faculty of science : *Reports of the research laboratory for surface science.*

— Id. Institute for chemical research : *Bulletin.*

— Id. Meteorological research Institute : *The meteorological notes.*

MAEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma journal of medical sciences.*

MIYAZAKI. — University. Faculty of engineering : *Memoirs.*

NAGOYA. — University. Faculty of science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical journal.*

— Id. Medical School : *Nagoya medical journal.*

OKAYAMA. — University. Department of mathematics : *Mathematical journal of Okayama University.*

— Id. Medical School : *Acta medicinæ Okayama; Bulletin of the cancer institute.*

OSAKA. — Kansai University. Faculty of engineering : *Technology reports of the Kansai University.*

— University. College of general education : *Science report.*

— Id. Department of mathematics : *Journal of mathematics* (ex *Journal of the Institute of polytechnics*); *Osaka mathematical journal.*

— Id. Faculty of engineering : *Technology reports of the Osaka University.*

— Id. Institute for protein research : *Memoirs.*

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of engineering : *Memoirs.*

— Id. Faculty of science : *Journal* (Series I : *Mathematics;* Series II : *Physics*).

SENDAI. — Tôhoku University. Faculty of science : *Science reports of the Tôhoku University* (1rst Series : *Physics, Chemistry, Astronomy;* 3th Series : *Mineralogy, Petrology, Economic geology;* 4th Series : *Biology;* 6th Series : *Tôhoku mathematical journal*).

— Id. Ecological Society of Japan : *Japanese journal of ecology.*

— Id. Faculty of engineering : *The technology reports of the Tôhoku University.*

— Id. Research Institutes : *Science reports* [Series A : *Physics, chemistry and metallurgy;* Series B (*Technology*) *: The reports of the research Institute of electrical communication; Reports of the Institute of high speed mechanics*].

SHIZUOKA. — University : *Reports of liberal arts and science faculty* (*Natural science*).

TOKYO. — Association of the research institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : *The Japanese journal of tuberculosis.*

— Astronomical Observatory : *Annals; Bulletin of solar phenomena; Reprints; Tokyo astronomical bulletin.*

— Institute of electrical communication engineers of Japan (Denki Tsushin Gakkai) : *The Journal.*

— Institute of electrical engineers of Japan (Denki Gakkai) : *Electrotechnical journal of Japan* (*E. T. J.*); *The Journal.*

— Japan Academy : *Proceedings.*

— Japan Society of mechanical engineers : *Bulletin of J. S. M. E.*

— Jikei University. School of medicine : *Jikeikai medical journal.*

— Kyôiku University (Tokyo University of education) (Tokyo Kyôiku Daigaku) : *Science report of the Tokyo Kyoiku Daigaku* (Section A : *Mathematical Institute*).

— Id. Institute for optical research : *Science of light.*

— Mathematical Society of Japan : *Journal.*

— National council of Japan : *Japanese journal of geophysics.*

— National Institute of animal health (Norinsho Kachikueisei Shikenjo) : *Quarterly.*

— National Institute of health of Japan : *Japanese journal of medical science and biology.*

— National Institute of hygienic sciences : *Bulletin.*

— National science Museum : *Bulletin; Natural science and Museums.*

— Nippon electric company : *N. E. C. research and development.*

— Nippon telegraph and telephone public corporation. Electrical communication laboratory : *Review.*

— Ochanomizu University : *Natural science report.*

— Physical Society of Japan : *Journal.*

— Physical Society of Japan and the Japan Society of applied physics : **Japanese journal of applied physics.**

— St Paul's University (Rikkyô Daigaku) : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli* (*Rikkyô Daigaku Sûgaku Zassi*).

— Science council of Japan : *Japanese journal of mathematics; Japanese journal of zoology.*

— Id. Division of economics, commerce and business administration : *Economic series.*

— Tokyo Shibaura electric Co : *Toshiba Review.*

— Union of Japanese scientists and engineers (Nippon Kagaku Gijutsu Remmei) : *Reports of statistical application research.*

— University of education (Tokyo kyoiku daigaku) : *Science reports of the Tokyo kyoiku daigaku.*

— University of Tokyo. College of general education (Kyoyo-gakubu) : *Scientific papers.*

— Id. Earthquake research Institute : *Bulletin.*

— Id. Faculty of science : *Journal* (Sections I : *Mathematics, astronomy, physics, chemistry*; II : *Geology, mineralogy, geography, geophysics;* III : *Botany;* IV : *Zoologie;* V : *Anthropology*).

— Id. Institute for infectious diseases : *The Japanese journal of experimental medicine.*

— Waseda University : *Bulletin of science and engineering research laboratory.*

— Id. Castings research laboratory : *Report.*

Tsu City. — Prefectural University of Mie. Faculty of fisheries : *Journal; Report.*

— Id. School of medicine : *Mie medical journal.*

Urawa. — Saitama University : *The science reports* (Series A : *Mathematics, physics and chemistry*).

Yokohama. — Municipal University. Faculty of arts and science. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical journal.*

— Yokohama University. School of medicine : *Yokohama medical bulletin.*

Yokosuka. — Defense Academy : *Memoirs.*

Liban.

KSARA. — Observatoire : *Annales séismologiques; Annales climatologiques; Bulletin climatologique mensuel.*

Malaisie.

SINGAPORE. — Malayan meteorological service : *Frequency tables and anemogram analysis.*

Thaïland.

BANGKOK. — Department of science. Pacific science Association. The ninth Pacific science Congress : *Proceedings.*

Viet Nam.

SAIGON. — Secrétariat d'état aux Travaux publics et aux Communications. Direction de la météorologie : *Thòi-Tiêt Dai-Lùòc Nguyêt-San* (*Résumé mensuel du temps*); *Thòi-Tiêt Dai-Lùòc Niên-San* (*Résumé annuel du temps*).
— Université. Faculté des sciences : *Notes* (Extrait des *Annales*).

AFRIQUE.

Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives.*

République Arabe unie.

ALEXANDRIE. — *L'Universitaire. Science et technique.*
CAIRO. — Egyptian Academy of sciences : *Proceedings.*
— Zoological Society of Egypt : *Bulletin.*

République du Cameroun.

YAOUNDÉ. — Institut de recherches scientifiques du Cameroun : *Recherches et études camerounaises.*

Est Africain.
(Kenya, Sechelles, Tanganyika, Zanzibar et Pemba Uganda).

NAIRÒBI. — East african meteorological department : *The weather of East Africa.*

Madagascar.

TANANARIVE. — Académie malgache : *Bulletin.*
— Service géologique : *Annales géologiques de Madagascar.*
— Service météorologique : *Résumé mensuel du temps à Madagascar; Cartes synoptiques quotidiennes.*

Maroc.

CASABLANCA. — Institut des pêches maritimes du Maroc : *Bulletin.*

— *Maroc médical.*

RABAT. — Direction des mines et de la géologie : *Mines et géologie; Notes et mémoires du Service géologique.*

— Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Bulletin; Comptes rendus des séances mensuelles; Travaux de l'Institut scientifique chérifien* (*Série botanique; géologie et géographie physique; zoologie*); *Travaux de la Section de pédologie.*

Ile Maurice.

PORT-LOUIS. — Mauritius Institute : *Annual report; Bulletin.*

— Meteorological department : *Annual report; Meteorological observations and climatological summaries.*

Nigeria.

LAGOS. — Meteorological service : *Monthly rainfall summary; Monthly weather report.*

Sénégal.

DAKAR. — Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin* (Série A : *Sciences naturelles;* Série B : *Sciences humaines*); *Initiations africaines; Mémoires.*

Sierra Leone.

FREETOWN. — Meteorological services : *Annual summary of observations; Climatological observations; Meteorological rainfall summary; Rainfall summary.*

Republic of South Africa.

BLOEMFONTEIN. — Nasionale Museum : *Jaarveslag van die nasionale Museum; Navorsinge.*

JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima.*

PRETORIA. — S. A. Association for the advancement of knowledge and culture : *Lantern.*

— Department of information : *Chronique hebdomadaire.*

— National Parks of the Republic of South Africa : *Kœdœ* (*Journal of scientific research*).

Tanganyika

DODOMA. — Geological Survey Department : *Annual report* (Part II : *Records of the geological survey of Tanganyika*); *Bulletin;* [*Maps*]; *Memoir.*

Tunisie.

ARIANA. — Institut national de la recherche agronomique de Tunisie (Service botanique et agronomique de Tunisie) : *Annales.*
TUNIS. — Institut Pasteur : *Archives.*

AMÉRIQUE.

Argentine.

BUENOS-AIRES. — Academia argentina de geografia : *Anales.*
— Academia nacional de medicina : *Boletin.*
— Comisión nacional de energia atomica : *Informe.*
— Instituto geografico militar. Direccion general : *Publicacion tecnica.*
— Instituto nacional de tecnologia industrial : *I. N. T. I.; Tecne.*
— Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia » : *Extra.*
— Id. Instituto nacional de investigacion de las ciencias naturales : *Communicaciones* (*Ciencias botanicas; Ciencias zoologicas*); *Revista* (*Ciencias geologicas; Ciencias zoologicas*).
CORDOBA. — Academia nacional de ciencias : *Boletin; Miscelanea.*
— Sociedad cientifica argentina : *Anales.*
— Universidad. Facultad de ciencias exactas y naturales : *Contribuciones cientificas* (*zoologia*).
— Id. Departamento de matematicas : *Cursos y seminarios de matematica.*
LA PLATA. — Asociacion argentina de astronomia : *Boletin.*
— Universidad nacional. Facultad de ciencias fisicomatematicas : *Publicaciones* (*Revista*).
— Id. Observatorio astronomico : *Separata astronomica.*
SAN JUAN. — Asociacion argentina de astronomia : *Boletin.*
— Observatoire astronomique : *Separata astronomica.*
— Universidad nacional de Cuyo. Facultad de ingenieria y ciencias exactas, fisicas y naturales : *Acta Cuyana de ingeniera.*
— **Information bulletin for the Southern hemisphere.**
TUCUMAN. — Universidad nacional. Facultad de bioquimica, quimica y farmacia : *Archivos de bioquimica, quimica y farmacia.*
— Facultad de ciencias exactas y tecnologia : *Revista* (Série A : *Matematicas y fisica teorica*).

Brésil.

BELO HORIZONTE. — Universidade rural. Escola superior de veterinaria : *Arquivos.*
CAMPINAS. — Universidade. Faculdade de filosofia, ciências e letras. Departamento de geografia : *Noticia geomorfologica.*
CURITIBA. — Sociedade Paranaense de matematica : *Anuario; Boletim.*
PARANA. — Associaçao dos geografos brasileiros : *Boletim Paranaense de geografia.*
PORTO ALEGRE. — Museu Rio-Grandense de ciencias naturais : *Iheringia.*

RECIFE. — Superintendencia do desenvolvimento do Nordeste (Sudene). Departamento de estudos especiais : *Boletim de estudos de pesca.*

— Universidade. Insti uto de biologia maritima e oceanografia : *Trabalhos.*

RIO-DE-JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais.*

— Laboratorio bromatologico : *Arquivos de bromatologia.*

SAO PAULO. — Fundação Andrea e Virginia Matarazzo : *Folia clinica et biologica.*

— Secretaria da agricultura. Departamento de zoologia : *Arquivos de zoologia do Estado de São Paulo; Papéis avulsos.*

— Sociedade de matemática de Sao Paulo : *Boletim.*

— Universidade. Faculdade de medicina. Instituto de medicina tropical de Sao Paulo : *Revista.*

— Id. Instituto astronômico e geofisico : *Anuario do Observatorio de S. Paulo.*

Canada.

MONTRÉAL. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A.C.F.A.S.*

— Université. Service de biogéographie : *Bulletin.*

OTTAWA. — Department of mines and technical surveys : *Annual report.*

— Id. Geological survey of Canada : *Bulletin; Economic geology; Geological maps; Index of publications; Information circular; Map; Memoir; Miscellaneous report; Paper.*

— Dominion Observatory : *Contributions; Publications.*

— National Museum of Canada : *Anthropology papers; Bulletin (Anthropological series; Biological series; Contributions to anthropology); Natural history papers; Report on botanical excursion.*

TORONTO. — Royal canadian Institute : *Transactions.*

VICTORIA. — Dominion astrophysical Observatory : *Publications.*

Chili.

CONCEPTION. — Sociedad chilena de quimica : *Boletin.*

SANTIAGO. — Universidad. Facultad de medicina. Instituto de biologia « Juan Noe » : *Biologica.*

VALPARAISO. — Departamento de navegacion e hidrografia de la armada : *Boletin informativo.*

— Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso.*

Colombie.

BOGOTA. — Academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista.*

BUCARAMANGA. — Universidad industrial de Santander : *Revista.*

CHINCHINA. — Federacion nacional de cafeteros de Colombia : *Anuario meteorologico.*

Cuba.

La Habana. — Ministerio de industria : **Nuestra industria. Revista tecnologica.**
— Ministerio de relaciones exteriores. Departamento de asuntos culturales : *Boletin cultural (Bulletin culturel).*
— Ministerio de Salud publica : *Cuadernos de historia de la Salud publica.*
— Sociedad cubana de ciencias fisicas y matematicas : *Revista.*
— Sociedad cubana de historia de la medicina : *Revista.*
— Universidad : *Universidad de La Habana; Vida universitaria.*
— Id. Facultad de ciencias : **Boletin. Informativo de la escuela de quimica.**
— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia.*

Équateur.

Quito. — Instituto de ciencias naturales de la Universidad Central : *Ciencia y naturaleza.*

États-Unis.

Albany. — University of the State of New York. N. Y. State Museum and science service : *Annual report; Bulletin; Educational leaflet series.*
— Id. Geological survey : *Map and chart series.*
Albuquerque. — Sandia corporation : *Reprints, monographs and research colloquia (Technical information division).*
Argonne (Illinois). — Argonne national laboratory (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].
— Id. Radiological physics division : *Semiannual report.*
Baltimore. — American chemical Society : Voir Easton.
— History of science Society : *Isis.*
— The Johns Hopkins University : *American journal of mathematics; Circular; Report of the Faculties and administration.*
Berkeley. — University of California : *Publications in botany; in geography; in zoology.*
— Id. Lawrence radiation laboratory (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].
— Id. Lick Observatory : Voir Mount Hamilton.
Bloomington. — Indiana University. Gœthe Link Observatory : [*Publications*]; *Reprint.*
Boston. — American Academy of arts and sciences : *Dædalus; Records of the Academy.*
— University. Observatory : *Astronomical contributions of Boston University.*
Boulder. — University of Colorado : *Catalog issue (University of Colorado bulletin).*
Brookhaven. — National laboratory (U. S. Atomic energy commission) : *Brookhaven lecture series.*
Cambridge. — Cambridge communications corporation : *Solid state abstracts.*
— Harvard College. Museum of comparative zoology : *Annual report of the director; Breviora; Bulletin.*
— Id. Observatory : *Harvard reprint.*
Canoga Park (California). — North american aviation (U. S. Atomic energy commission) : *Atomics international.*

CHARLOTTESVILLE. — University of Virginia. Leander Mc Cormick Observatory : [*Publications*]; *Report.*

CHICAGO. — Field Museum of natural history : *Botanical series.*

— Natural history Museum : *Annual report; Fieldiana* (*Anthropology; Botany; Geology; Zoology*).

— University : *The astrophysical Journal.*

COLUMBUS. — Battelle memorial Institute (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].

EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts; Journal; The Journal of organic chemistry* (Cambridge).

— American Society of mechanical engineers : *Applied mechanics reviews* (San Antonio, Texas).

FREEPORT (NEW YORK). — American physical Society : Voir LANCASTER.

GAINESVILLE. — University of Florida. Florida State Museum : *Bulletin* (*biological sciences*); *Director's report.*

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual report; Bulletin.*

GOLDEN. — Colorado school of mines : *Bulletin.*

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *Bulletin; The physical review; Physical review letters* (New York).

LARAMIE. — University of Wyoming : **Contribution to geology.**

LIVERMORE. — University of California. Lawrence radiation laboratory (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].

LOS ALAMOS (NEW MEXICO). — University of California. Los Alamos scientific laboratory (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].

MADISON. — University of Wisconsin. Agricultural experimental station : *Research Report.*

— Wisconsin Academy of sciences, arts and letters : *Transactions.*

MINNEAPOLIS. — University of Minnesota. The Astronomical Observatory : [*Publications*].

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : *Castanea.*

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Bulletin; Contributions.*

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical journal.*

— Connecticut Academy of arts and sciences : *Transactions.*

— Yale University : *Publications in anthropology.*

NEW ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane studies in zoology.*

NEW YORK. — Academy of sciences : *Annals; The Sciences; Transactions.*

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : Voir LANCASTER.

— American Society of mechanical engineers : Voir EASTON.

— Wenner-Gren Foundation for anthropological research : *Report on the Foundation's activities for the year....*

— *International science and technology.*

— *Operations research management science.*

OAK RIDGE. — U. S. Atomic energy commission : *Nuclear safety; Power reactor technology; Reactor core materials; Reactor fuel processing; Reactor materials; [Publications].*

— Id. Division of technical information : *A. E. C. Technical information bulletin; Informal listing of bibliographies of atomic energy literature; Nuclear science abstracts; Publications unclassified; Translation series.*

— Voir **Publications internationales** : Euratom.

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Notulæ naturæ; Proceedings.*

— American philosophical Society : *Proceedings; Transactions.*

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Mathematical reviews; Transactions.*

RALEIGH. — North Carolina State College. Department of physics : **Research Bulletin.**

READING. — *Addison-Wesley newsletter.*

ROCHESTER. — University (U. S. Atomic energy commission : *Atomic energy project.*

SAN FRANCISCO. — California Academy of sciences : *Occasional papers; Proceedings.*

STANFORD. — University : *Biology monographs.*

— Id. Natural history Museum : *Microentomology; [Reprint].*

UPTON. — Brookhaven national laboratory : *Annual report.*

WASHINGTON. — American chemical Society : Voir EASTON.

— U. S. Atomic energy commission : *Annual report to Congress; Civilian nuclear power (a report to the president); Doorway to legal news; Major activities in the atomic energy programs; Nuclear data tables.*

— Atomic energy congress of the United State : *Hearings before the Joint committee; [Publications].*

— Department of agriculture : *Farmers' bulletin; Leaflet.*

— Id. Agricultural research service : *Agriculture handbook; Agriculture information bulletin; Miscellaneous publication.*

— Id. Soil conservation service : *Soil conservation.*

— Id. Statistical reporting service : *Agricultural situation.*

— Department of commerce. National bureau of standards : *Circular; N. B. S. Monograph.*

— Id. Weather bureau : *Monthly weather review.*

— Geological survey : *Bulletin; Professional papers; Topographic instructions; Water supply papers.*

— National Academy of sciences : *Biographical memoirs; Proceedings.*

— Id. International Geophysical Year : *IGY Bulletin.*

— Id. Id. IGY world data center A : *Rockets and Satellites.*

— Id. National research council : *Nuclear science series; Publications.*

— National science foundation and Atomic energy commission : *Journal of inorganic chemistry* (Traduction en langue anglaise du *Journal neorganitcheskoï khimii* de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S.).

— U. S. Naval Observatory : *Circular; Reprint.*

— Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical almanac; Astronomical papers prepared for the use of the American ephemeris and nautical almanac.*

— Smithsonian Institution : *Annual report of the board of regents; Smithsonian miscellaneous collections.*
— Id. Astrophysical Observatory : *Smithsonian contributions to astrophysics.*
— Id. National Museum : *Annual report; Bulletin (Contributions from the Museum of history and technology); Proceedings.*
YONKERS. — Boyce Thompson institute for plant research : *Contributions from Boyce Thompson institute.*

Iles Falkland.

— Falkland Islands dependencies survey : Voir LONDON.

Jamaïque.

KINGSTON. — Ministry of agriculture and lands : *Commodity bulletin; Extension circular.*

Mexique.

MEXICO. — Asociacion medica de los ferrocarriles nacionales : *Revista medica del hospital Colonia.*
— Comision nacional de energia nuclear : [*Publicacion*].
— Escuela nacional de ciencias biologicas : *Anales.*
— Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Anales; Boletin; Carta geologica de Mexico; Cartas geologicas y mineras; Congreso geologico internacional (excursion); Paleontologia mexicana.*

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas.*
— Institut français d'études andines : *Travaux.*
— Sociedad nacional de mineria y petroleo : *Boletin.*
— Universidad nacional Mayor de San Marcos. Faculdad de ciencias : *Revista de ciencias.*

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Fundacion procardias : *Sistole.*
— Universidad. Facultad de humanidades y ciencias : *Departamento de biologia general y experimental; Departamento de entomologia; Departamento de zoologia vertebrados; Laboratorio de botanica; Laboratorio de genetica.*
— Id. Facultad de ingenieria y agrimensura. Instituto de matematica y estadistica : [*Publicaciones*].

Vénézuela.

CARACAS. — Academia de ciencias fisicas, matematicas y naturales : *Boletin.*
— Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana.*
— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion;* [*Publicacion*].

— Sociedad latino-americana de anatomia patologica : *Revista latino-americana de anatomia patologica.*

— Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias. Escuela de biologia : *Acta biologica Venezuelica.*

OCÉANIE.

Australie.

ADÉLAÏDE. — The Institute of medical and veterinary science : *Annual report of the council.*

— University : *The australian journal of experimental biology and medical science.*

BRISBANE. — National science faculty association : *National science magazine.*

— University of Queensland : *Papers (Department of botany).*

MELBOURNE. — National Museum of Victoria : *Memoirs.*

SYDNEY. — Royal Society of New South Wales : *Journal and proceedings.*

— South Pacific commission : *Reviews of publications.*

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information bulletin.*

— Id. Tenth Pacific science congress : *Abstracts of symposium papers; Circular of information; List of members; Program; [Publications].*

Indonésie.

BOGOR. — Kebun Raya Indonesia. Lembaga pusat penjelidikan alam (Herbarium Bogoriense) : *Annales bogorienses; Reinwardtia.*

— Id. Museum zoologicum Bogoriense : *Treuba.*

DJAKARTA. — Kementerian Perhubungan. Lembaga meteorologidan geofisik (Meteorological and geophysical service) : *Earthquakes in Indonesia; Meteorological data of Indonesian aerodroms; Verhandelingen, devensa meteorological note.*

— Madjelis ilmu pengetahuan Indonesia (Council for sciences of Indonesia) : *Indonesian abstracts.*

Philippines.

QUEZON CITY. — National research council of the Philippines : *Proceedings of the eighth Pacific science Congress of the Pacific science Association* 1953.



FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTE SIXIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 256.

JANVIER-JUIN 1963.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Algèbre.

Topologie.

Analyse mathématique.

Géométrie.

Statistique mathématique.

Recherche opérationnelle.

Linguistique quantitative.

II. — MÉCANIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Mécanique.

Mécanique des milieux continus.

Mécanique des fluides.

Mécanique physique.

Mécanique appliquée.

III. — ASTRONOMIE.

Astronomie.

IV. — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Mécanique statistique.

Relativité.

Physique théorique.

V. — PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Métrologie.

Chaleur.

Optique.

VI. — PHYSIQUE.

Physique atomique.

Physique moléculaire.

Physique des radiations.

Physique des solides.

Théorie des solides.

Physique nucléaire.

Physique corpusculaire.

VII. — CHIMIE PHYSIQUE.

Chimie physique.

VIII. — CHIMIE.

Chimie théorique.

Chimie générale.

Chimie minérale.

Pages.

Chimie organique.

Géologie.

Pédologie.

Paléontologie.

X. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION, PHYSIQUE DU GLOBE.

Géographie.

Physique du globe.

XI. — BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Morphologie.

Physiologie.

Pages.

Biologie.

Génétique.

XIII. — BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, CHIMIE BIOLOGIQUE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Physique biologique.

Biochimie.

XIV. — PATHOLOGIE, MÉDECINE, CHIRURGIE.

Pathologie.

I. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Congrès.

Ouvrages.

Présentations.

Prix et bourses.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

D

H

I

L

M

O

Q

R

S

165167-63 — GAUTHIER-VILLARS & Cie,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Imprimé en France.